



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY A ELEKTROLYTY PRO
HLINÍKO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY**

ELECTRODE MATERIALS AND ELECTROLYTES FOR ALUMINIUM-ION ACCUMULATORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petra Benešová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

BRNO 2018

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Petra Benešová

ID: 186031

Ročník: 3

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Elektrodové materiály a elektrolyty pro hliníko-iontové akumulátory

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s principem fungování hliníko-iontových akumulátorů a v odborné literatuře prostudujte elektrolyty a elektrodové materiály. Vytvořte přehled hlavních elektrodoových materiálů a elektrolytů společně s dosaženými elektrochemickými výsledky. Stručně popište princip použitých měřicích metod. Sestavte elektrochemický hliníko-iontový článek s iontovou kapalinou a grafitem jako aktivním materiálem pracovní elektrody, ověřte elektrochemické charakteristiky. Dle dosažených výsledků ověřte vlastnosti dalších předložených materiálů.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 5. 2. 2018

Termín odevzdání: 31. 5. 2018

Vedoucí práce: Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady



UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce představuje úvod do aktuální tematiky hliníko-iontových akumulátorů, které by se v budoucnu mohly stát dostupnou alternativou na poli elektrochemických zdrojů energie. Práce úvodem představuje základní princip funkce hliníko-iontových akumulátorů a jejich výhody, které jsou motivací pro další výzkum v této oblasti. Hlavním obsahem teoretické části je pojednání o současném stavu a směřování výzkumu v oblasti vhodných elektrodových materiálů a elektrolytů pro tento typ akumulátorů. Experimentální část je jednak věnována přípravě katodových materiálů na bázi uhlíku, přípravě elektrolytu a sestavení elektrodových cel, v následující části jsou pak vyhodnocena měření a jsou stručně diskutovány dosažené výsledky s přihlédnutím k vlivům působícím během měření.

KLÍČOVÁ SLOVA

hliníko-iontový, interkalace, katodový materiál, uhlíkový materiál, iontová kapalina

ABSTRACT

This bachelor thesis presents a topic of aluminum-ion batteries, which have recently attracted great attention owing to their good electrochemical performance and possible use in commercially produced electronics. The paper introduces the basic principles of the function of aluminum-ion accumulators and their advantages, which are a main motivation for further research. The main feature of the theoretical part is an overview of the current state of research on suitable electrode materials and electrolytes for this type of accumulators. The experimental part is focused on the preparation of several carbon-based cathode materials, preparation of the IL-type electrolyte and subsequent cell assembly. The obtained results are evaluated and briefly discussed, taking into account the effects of the cell components and other factors.

KEYWORDS

aluminum-ion, intercalation, cathode material, carbon-based material, ionic liquid electrolyte

BENEŠOVÁ, P. *Elektrodové materiály a elektrolyty pro hliníko-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2018. 59 s., 1 s. příloh. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Elektroodové materiály a elektrolyty pro hliníko-iontové akumulátory jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Ondřeji Čechovi, Ph.D. nejen za odbornou pomoc, cenné rady ke zpracování bakalářské práce a věnovaný čas, ale hlavně za to, že ve mně dokázal podnítit neutuchající zájem o elektrochemii a motivoval mě k pečlivé práci.

Velký dík si zaslouží také má rodina a přítel za lásku, trpělivost a zejména podporu, kterou mi během mého studia poskytovali.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Úvod	8
1 Hliníko-iontové akumulátory	9
1.1 Princip funkce hliníko-iontového akumulátoru	9
1.2 Vlastnosti hliníku ve srovnání s dalšími anodovými materiály	11
2 Materiály pro kladnou elektrodu	13
2.1 Katodové materiály na bázi uhlíku	13
2.2 Katodové materiály na bázi oxidů přechodných kovů.....	17
2.3 Katodové materiály na bázi sulfidů	19
3 Elektrolyty pro hliníko-iontové akumulátory	21
3.1 Vodné elektrolyty	21
3.2 Bezvodé elektrolyty	22
3.2.1 Taveniny solí.....	22
3.2.2 Hluboce eutektická rozpouštědla	22
3.2.3 Iontové kapaliny	24
4 Měřicí metody	27
4.1 Cyklická voltametrie	27
4.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie	28
4.3 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením	29
5 Experimentální část	31
5.1 Příprava kladné elektrody	31
5.1.1 Použité materiály	31
5.1.2 Příprava elektrodových past.....	33
5.1.3 Nanášení elektrodových past	35
5.2 Příprava elektrolytu.....	36
5.3 Sestavení cely	37
5.4 Měření a diskuse výsledků.....	38

5.4.1	Posloupnost měření.....	38
5.4.2	Diskuse výsledků	39
Závěr		49
Literatura		51
Seznam symbolů a zkratk		57
Seznam obrázků		58
A Přehledová tabulka katodových materiálů		60

ÚVOD

Koncept hliníko-iontových akumulátorů byl poprvé představen v 70. letech 20. století, výzkumné aktivity v této oblasti pak pokračovaly, byť sporadicky, až do 90. let 20. století, kdy zájem vědecké společnosti o tento typ akumulátorů téměř zanikl. Jednou z možných příčin tohoto trendu byly překážky při hledání vhodných elektrolytů umožňujících přenos kationtů Al^{3+} , které by byly schopny pracovat při pokojové teplotě (cca 25 °C). Konvenční bezvodé elektrolyty, užívané v lithno-iontových či sodno-iontových akumulátorech, se zde ukázaly být nefunkční. Dále lze zmínit např. úzkou škálu vhodných katodových materiálů, nízkou stabilitu článků či agresivitu elektrolytů způsobující korozi pouzder článků. Nejdůležitějším aspektem byl však vzrůstající úspěch lithno-iontových (Li-ion) článků, jenž na následující léta přeměroval celosvětový zájem k bateriím na bázi lithia, které se staly komerčně využívanými zejména v přenosných elektronických zařízeních, jako jsou mobilní telefony či notebooky [1].

Lithno-iontové baterie jsou lehké, vynikají vysokou hustotou energie, nízkou úrovní samovybíjení a dlouhou životností. Těchto vlastností je dosaženo použitím lithia, třetího nejlehčího prvku, jež řadíme do skupiny alkalických kovů. Lithium vykazuje vysokou hodnotu měrné objemové kapacity a jeho záporné napětí v elektrochemické řadě kovů má za důsledek vysoké svorkové napětí Li-ion článků. Vzhledem ke komerčně rozšířenému využívání Li-ion akumulátorů bylo v posledních dvaceti letech vydáno velké množství odborných publikací věnujících se jejich optimalizaci, nechávaje tak sodno-iontové, hliníko-iontové a další méně prozkoumané typy akumulátorů v pozadí [2].

V posledních letech se však zájem o akumulátory využívající sodík, hliník, draslík a další elektropozitivní kovy vrací. Neustále vzrůstající spotřeba lithia, zapříčiněná rostoucí výrobou Li-ion baterií, vyústila v některých oblastech až v částečná omezení těžby, což je pro výrobce elektroniky značně limitujícím faktorem. S rostoucí poptávkou se také pojí vysoká cena lithia. Rozšíření využití obnovitelných zdrojů energie je omezeno jejich nepravidelnou produkcí a nemožností takto vyrobenou energii efektivně ukládat. Výše zmíněné typy akumulátorů jsou tak jednou z možných cenově dostupných alternativ k dosud používaným elektrochemickým zdrojům energie [1].

Cílem této bakalářské práce je představit princip fungování hliníko-iontových akumulátorů, popsat dosavadní výsledky v oblasti výzkumu a realizovat přípravu a měření hliníko-iontového akumulátoru s katodovými materiály na bázi uhlíku. Experimentální část práce je věnována přípravě elektrodových materiálů a testování jejich elektrochemických vlastností, přípravě iontové kapaliny a optimalizacím v konstrukci měřicí cely.

1 HLINÍKO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

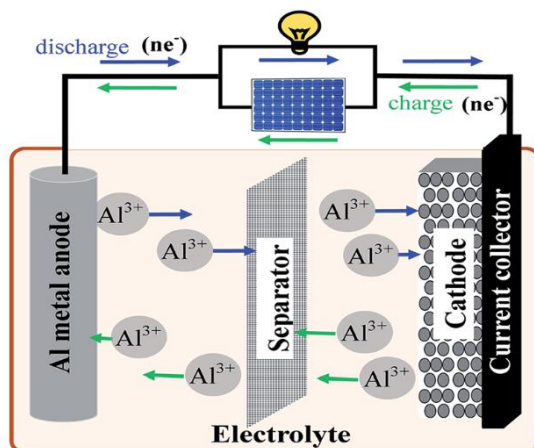
Hliníko-iontový akumulátor je typ sekundárního článku, jehož činnost je založena na reverzibilním pohybu kationtů Al^{3+} mezi kladnou a zápornou elektrodou. Parametry těchto článků jsou výrazně ovlivněny fyzikálními a chemickými vlastnostmi hliníku. Hliník je stříbřitě bílý, měkký a lehký kov vyznačující se velmi dobrou elektrickou vodivostí. Nachází se ve 13. skupině periodické tabulky prvků, z čehož vyplývá, že je schopen tvořit trivalentní ionty. V zemské kůře má vysoké zastoupení, dostupné zdroje uvádějí hodnoty v rozmezí 7,5-8 %, což z něj činí nejhojněji se vyskytující kov na Zemi. Na vzduchu se čistý hliník téměř okamžitě pokrývá tenkou vrstvou Al_2O_3 , která je velmi odolná a brání další oxidaci [3].

1.1 Princip funkce hliníko-iontového akumulátoru

Základními částmi hliníko-iontového akumulátoru jsou záporná elektroda (anoda), kladná elektroda (katoda), elektrolyt a separátor, tyto části jsou uloženy v kovovém pouzdře. Záporná elektroda je zpravidla tvořena kovovým hliníkem, materiály pro kladné elektrody jsou podrobněji popsány v další části práce.

Separátor je tenká porézní vrstva umístěná mezi kladnou a zápornou elektrodou, která zabraňuje jejich fyzickému kontaktu, musí však umožňovat volný pohyb iontů oběma směry. Materiál, ze kterého je separátor vyroben, musí být chemicky odolný proti elektrolytu a elektrodovým materiálům, nezbytná je i jeho mechanická a teplotní odolnost. Porézní materiál separátoru by měl být schopen absorbovat elektrolyt v dostatečném množství, aby byla zajištěna dobrá iontová vodivost [4].

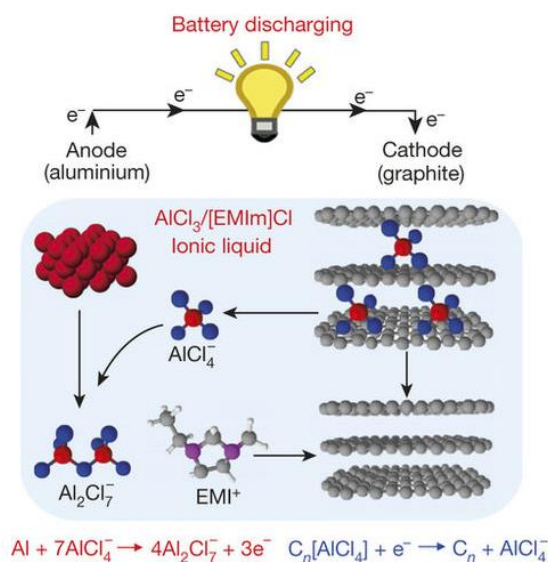
Průběh nabíjení a vybíjení hliníko-iontového akumulátoru schematicky znázorňuje Obr. 1.1. Při vybíjení dochází na záporné elektrodě k oxidaci kovového hliníku, kationty Al^{3+} se posléze vlivem elektrického pole pohybují směrem ke kladné elektrodě, kde dochází k jejich vmezeření, tzv. interkalaci, do struktury katody. Elektrony se pohybují vnějším obvodem od anody ke katodě. Při nabíjení je pak směr pohybu kationtů i elektronů opačný.



Obr. 1.1: Schematické uspořádání hliníko-iontového akumulátoru [1]

Děje znázorněné na Obr. 1.1 jsou však spíše ilustrativní a pomáhají pochopit princip přenosu náboje v elektrolytu, ve skutečnosti zpravidla k interkalaci pouhých Al^{3+} kationtů do struktury katody nedochází, při nabíjení i vybíjení probíhá více reakcí současně. Příklad reálného děje společně s popisem reakcí, probíhajících na elektrodách při vybíjení hliníko-iontového akumulátoru, ukazuje Obr. 1.2, kde je akumulátor tvořen hliníkovou anodou, grafitovou katodou a elektrolytem je iontová kapalina $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ [5].

Na anodě probíhá oxidace kovového hliníku jeho reakcí s aniontem AlCl_4^- vzniklým disociací elektrolytu, čímž vzniká anion Al_2Cl_7^- . Na katodě dochází k deinterkalaci AlCl_4^- aniontu z vrstevnaté struktury grafitu. Elektrony se pohybují vnějším obvodem od anody ke katodě [5].



Obr. 1.2: Vybíjení hliníko-iontového akumulátoru a elektrodové reakce [5]

1.2 Vlastnosti hliníku ve srovnání s dalšími anodovými materiály

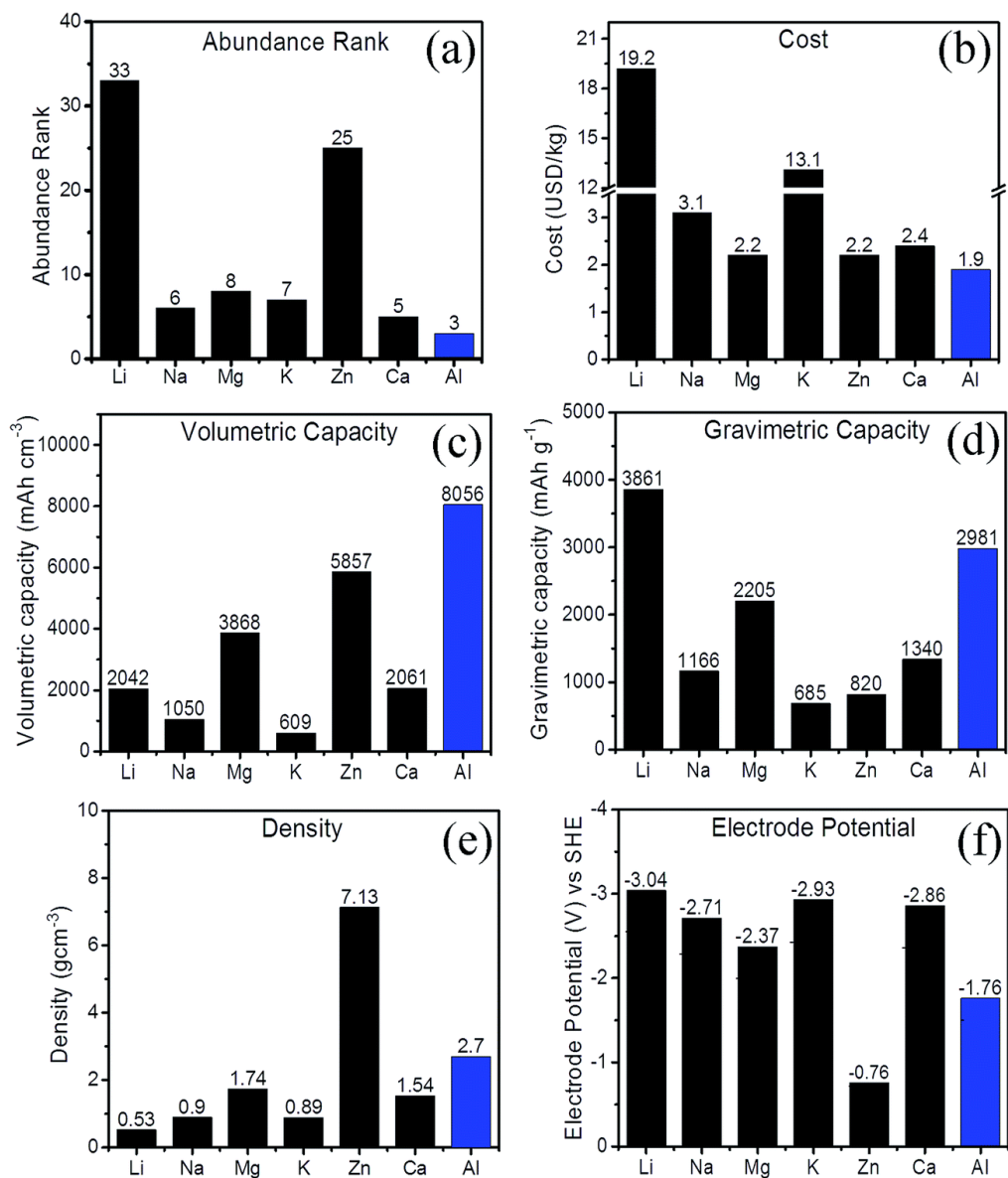
Při hledání vhodné alternativy k Li-ion akumulátorům je nutné zvážit vhodnost jednotlivých materiálů pro aplikaci v komerčně používané elektronice. Mimo ceny materiálů, která je zásadní pro výrobce i zákazníky a je jednou z příčin hledání možné náhrady poměrně nákladného lithia, je mnoho dalších kritérií, podle kterých lze jednotlivé kovy porovnat. Obr. 1.3 ukazuje srovnání vybraných elektropozitivních kovů z hlediska zastoupení v zemské kůře, ceny, volumetrické a gravimetrické kapacity, hustoty a standardního elektrodového potenciálu.

Hliník jako třetí nejčastěji se vyskytující prvek v zemské kůře v ohledu dostupnosti značně převyšuje ostatní uvedené kovy, což souvisí i s jeho nízkou cenou, zejména v porovnání s cenou lithia.

Lithium jako nejlehčí kov vyniká oproti ostatním kovům velkou gravimetrickou kapacitou, avšak volumetrická kapacita je nejvyšší u hliníku. To je způsobeno jednak jeho relativně vysokou hustotou, ale i skutečností, že hliník je trivalentní kov, tedy má tři valenční elektrony. Při oxidaci jednoho atomu hliníku tak dojde k uvolnění tří elektronů, kdežto při oxidaci monovalentního lithia k uvolnění pouze jednoho elektronu, což je výsledně charakterizováno nižší hustotou náboje na objemovou jednotku materiálu. S přihlédnutím k dnešnímu trendu miniaturizace elektroniky je vysoká volumetrická hustota hliníku nespornou výhodou [6].

Dalším pozitivem je možnost pracovat s kovovým hliníkem na vzduchu, což zásadně usnadňuje proces výroby a zvyšuje jeho bezpečnost. Lithium, sodík nebo draslík oproti tomu velmi rychle reagují s vodou a kyslíkem, proto je při manipulaci s nimi zapotřebí ochranné atmosféry [6].

Z oddílu f) Obr. 1.3 vyplývá, že hliník ze všech vybraných kovů disponuje nejméně zápornou hodnotou elektrodového potenciálu. Uvedené hodnoty potenciálů jsou vztaženy proti tzv. standardní vodíkové elektrodě – SHE. Hliníko-iontové články tak dosahují nižšího napětí v porovnání zejména s lithno-iontovými, jelikož lithium je kov s nejzápornějším elektrodovým potenciálem v Beketovově řadě kovů. Tato skutečnost zdánlivě vede k dosažení nižší hustoty energie systému než v případě použití jiných kovů, avšak tento nedostatek je kompenzován vysokou volumetrickou kapacitou hliníku [1; 6].



Obr. 1.3: Srovnání vybraných elektropozitivních kovů z hlediska (a) zastoupení v zemské kůře, (b) ceny, (c) volumetrické kapacity, (d) gravimetrické kapacity, (e) hustoty a (f) elektrodového potenciálu vs. SHE [1]

2 MATERIÁLY PRO Kladnou ELEKTRODU

Katodové materiály hliníko-iontových akumulátorů jsou klíčovým prvkem, který ovlivňuje stabilitu parametrů při cyklování, vybíjecí napětí či specifickou kapacitu. V současnosti je snahou překonat problémy jako např. dekompozice elektrodového materiálu, nekompatibilita běžně využívaných poživ s elektrolyty a problematická opakovaná interkalace a deinterkalace poměrně velkých aniontů do struktury katody, jejíž mechanismus dosud není u všech systémů zcela znám [7; 8].

Pro přehlednost jsou všechny níže popsané katodové materiály včetně vybraných parametrů uvedeny v souhrnné tabulce v příloze A.

2.1 Katodové materiály na bázi uhlíku

Jednou z prvních zmínek o využití uhlíku jako katodového materiálu pro hliníko-iontové akumulátory je článek autorů Gifford a Palmisano z roku 1988. Článek sestával z hliníkové anody, grafitové katody a $\text{AlCl}_3/[\text{DMPI}]\text{Cl}$ elektrolytu. Napětí tohoto článku bylo 1,7 V; vybíjecí kapacity se pohybovaly v rozmezí 35-40 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ při proudových hustotách 1-10 $\text{mA}\cdot\text{g}_{(\text{grafit})}^{-1}$ a byly stabilní během 150 provedených cyklů. Nevýhodou tohoto článku byl však vývoj plynného chloru na katodě, proto bylo od tohoto uspořádání upuštěno a tento typ článku nebyl dále zkoumán [6; 9].

Článek autorů Rani a kol. se zabývá vývojem elektrochemicky připraveného fluorovaného grafitu (FG) pro katody hliníko-iontových akumulátorů. Použitým elektrolytem je iontová kapalina $\text{AlCl}_3/[\text{BIm}]\text{Br}$. Během vybíjení reaguje anion $[\text{AlCl}_3\text{Br}]^-$ přítomný v elektrolytu s hliníkovou anodou za vzniku aniontu $[\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{Br}]^-$, který posléze reaguje s materiálem katody a dochází k interkalaci hliníku. Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky při 60 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ukazují absenci typického napěťového plateau. Článek vykazuje dobrou stabilitu při cyklování, během prvních cyklů nastává drobný nárůst kapacity, která se posléze stabilizuje, po 40 cyklech dosahuje vybíjecí kapacita hodnoty 225 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Nábojová účinnost článku je 75 % [10].

Článek autorů Sun a kol. se zabývá konstrukcí článku s katodou z uhlíkového papíru a anodou z hliníkové fólie vysoké čistoty, elektrolytem je iontová kapalina $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Z nabíjecích a vybíjecích charakteristik měřených při různých proudových hustotách od 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ do 150 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ byla stanovena průměrná hodnota vybíjecího plateau na 1,8 V vs. Al^{3+}/Al . Vybíjecí charakteristiky při 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ukazují dvě plateaus mezi 2,1-1,85 V a mezi 1,85-1,52 V, což je přisuzováno současné interkalaci

Al^{3+} a obecně popsaného aniontu $[\text{Al}_x\text{Cl}_y]^-$ za vzniku Al_xCl_y (tzv. *multi-coordination ion/single ion intercalation and deintercalation theory*). Po sto cyklech při proudové hustotě $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ dosahuje gravimetrická kapacita hodnoty $69,92 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, nábojová efektivita je stabilní a dosahuje téměř 100 %. HRTEM snímky pořízené po sto cyklech odhalily změnu struktury uhlíkového papíru, interkalační prostory mezi jednotlivými vrstvami uhlíku se z původních cca. 0,33 nm zvětšily na 0,455 nm, čímž dojde ke zlepšení kontaktu mezi uhlíkovými vrstvami a elektrolytem. Vzhledem k malému poloměru iontů Al^{3+} je pravděpodobné, že změna objemu uhlíkového papíru je zapříčiněna interkalací velkých komplexních iontů Al_xCl_y . Po počátečním rozšíření mezivrstevových prostor, které probíhá zřejmě během prvních třech cyklů, zůstává uhlíková struktura během dalšího cyklování stabilní. [11].

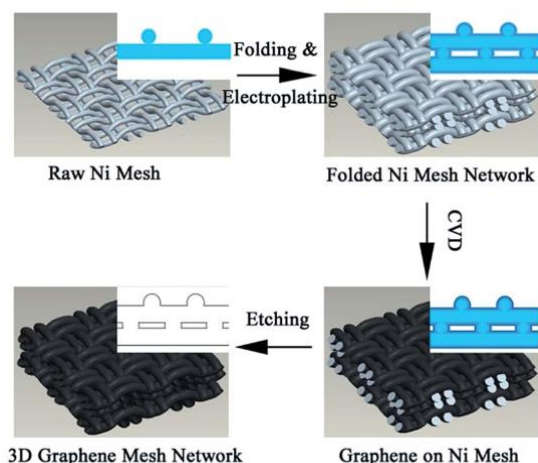
Na základě předchozího experimentu využívajícího uhlíkový papír jako katodový materiál představila výzkumná skupina Jiao a kol. prototyp hliníko-iontového akumulátoru s průměrnou nabíjecí a vybíjecí kapacitou 1,3 Ah při proudové hustotě $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Takto sestrojený článek byl schopen napájet LED lampu po dobu 14 hodin, sériové zapojení několika článků dokonce i malou motokáru. Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky při proudové hustotě $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ukazují stabilní vybíjecí plateau v rozsahu 2-1,44 V vs. Al^{3+}/Al během 50 provedených cyklů. Se zvyšující se proudovou hustotou postupně klesá kapacita, při hustotě $40 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ poklesla kapacita článku na 0,73 Ah. Pro zjištění cyklovatelnosti a nábojové účinnosti bylo provedeno 120 cyklů při $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Nabíjecí a vybíjecí kapacity během cyklování vykazují vysokou stabilitu, výsledná nábojová účinnost s množstvím cyklů mírně klesá, nicméně i po 120 provedených cyklech dosahuje 93 %. Nedostatkem tohoto typu článků je vysoká úroveň samovybíjení, článek byl opakovaně nabit na 2,3 V vs. Al^{3+}/Al proudem $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, poté ponechán 24 hodin v plně nabitěm stavu a následně vybit proudem $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ na 0,3 V vs. Al^{3+}/Al . Při prvním cyklu byla stanovena úroveň samovybíjení na 7,23 %/den, při desátém cyklu pak na 5,89 %/den. Se zvýšením počtu cyklů se hodnota ustálila na přibližně 6 %/den. Důležité však je, že samovybíjení probíhá pouze v oblasti nad 2 V a nezasahuje do oblasti vybíjecího plateau. Mimo jiné se práce zabývá recyklací použitého katodového materiálu pomocí elektrolýzy při konstantním potenciálu 2 V po dobu 10 hodin. Interkalací rozsáhlých koordinačních iontů do vrstevnaté struktury katody dochází k překonání van der Waalsových sil mezi vrstvami, tj. k jejich exfoliaci za vzniku grafenu [12].

Autoři Lin a kol. se ve své práci zabývají vývojem článku s anodou z kovového hliníku, katodou z fólie z pyrolytického grafitu (PG-foil) o tloušťce cca. 17 μm nebo z trojrozměrné grafitové pěny (3D-GF) a elektrolytem $[\text{EMIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$. Bylo dosaženo vybíjecí gravimetrické kapacity $60\text{--}66 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a nábojové účinnosti 95–98 %. Z nabíjecích a vybíjecích charakteristik lze odečíst vybíjecí plateaus v oblasti 2,25–2 V a 1,9–1,5 V. Z výsledků cyklování při proudové hustotě $66 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ vyplývá vysoká stabilita nabíjecí i vybíjecí kapacity během více než 200 cyklů, při vybíjení vyššími proudy pak dochází ke snížení kapacity. Konečné nabíjecí napětí je stanoveno na 2,45 V za účelem získání co nejvyšší nábojové efektivity, při překročení této hodnoty dochází ke snížení účinnosti vlivem nežádoucích reakcí, zejména vývojem H_2 . Aby k tomuto jevu nedocházelo, je nutné omezit zbytkové množství vody v elektrolytu pod 7500 ppm. Při použití PG nedochází oproti přírodnímu grafitu k objemové expanzi materiálu vlivem existence kovalentních vazeb mezi jednotlivými uhlíkovými vrstvami, trojrozměrně propojená struktura PG tak zabraňuje disintegraci elektrody a zároveň umožňuje efektivní interkalaci aniontů Al_xCl_y . Trojrozměrná grafitová pěna (3D-GF) byla vyvinuta za účelem zlepšit vlastnosti článku a zvýšit možný dodávaný výkon. Tato pěna je nanášena na niklovou matici metodou napařování a její vysoce porézní struktura výrazně zjednodušuje a zrychluje interkalaci aniontů. Al/3D-GF článek je možno nabíjet a vybíjet při proudové hustotě až $5000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, což snižuje dobu nabíjení/vybíjení pod jednu minutu při zachování napětí článku a gravimetrické kapacity (cca. $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) jako při použití PG. Al/3D-GF článek vykazuje vynikající stabilitu kapacity při cyklování a nábojovou efektivitu $97 \pm 2,3 \%$ po více než 7500 cyklech. Při nabíjení a vybíjení proudy $1000\text{--}6000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ nedochází k výraznému poklesu kapacity, což umožňuje rychlé nabití článku proudem $5000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (doba nabití pod jednu minutu) a posléze vybíjení menšími proudy ($100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ a menší) při zachování kapacity cca. $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [5].

Na základě předchozí práce navázala skupina autorů Dai a kol. na využití grafitové pěny a představila postup výroby monolitické 3D-grafenové pěny (3D-GrF) s jednotlivými vrstvami orientovanými kolmo k proudovému kolektoru. Jako výchozí katodový materiál je použit pyrolytický grafit, elektrolytem je iontová kapalina $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Příprava této pěny spočívá v provedení několika nabíjecích/vybíjecích cyklů a následném nabíjení článku konstantním napětím 2,5 V po dobu 40 hodin, aby došlo k plné interkalaci aniontů do struktury katody. Po interkalaci je katodový materiál vystaven rychlému ohřátí na 1000°C , což vede k teplotní expanzi materiálu. Po prvním teplotním cyklu je materiál nařezán na tenké proužky a použit jako katoda pro reakci, při které dochází k vývoji vodíku. Bublínky vodíku vznikající na katodě způsobují tvorbu dutin ve struktuře pyrolytického grafitu. Výsledkem je materiál, jehož vysoká porozita společně s kolmou orientací jednotlivých vrstev vůči kolektoru umožňuje jednodušší difúzi elektrolytu mezi grafenové vrstvy a urychluje interkalaci a deinterkalaci komplexních aniontů. Článek Al/3D-GrF disponuje vybíjecím napěťovým plateau na

1,8 V; vybíjecí kapacitou $60 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ při proudových hustotách až $12\,000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ a vykazuje stabilní kapacitu a nábojovou účinnost téměř 100 % při více než 4000 cyklech [13].

Článek autorů Yang a kol. se zabývá výrobou 3D grafenové tkaniny (*Graphene Mesh Network*, 3D GMN) metodou depozice z plynné fáze (CVD) na niklovou předlohu. Výrobní postup je naznačen na Obr. 2.1 [14].



Obr. 2.1: Výrobní postup 3D grafenové tkaniny [14]

Jednotlivé vrstvy niklové síťoviny jsou na sebe skládány, ultrazvukově čištěny a poté galvanicky pokovovány, čímž dojde k jejich propojení. Takto vytvořená šablona je vložena do vakuové pece vyhřáté na $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vystavena proudu H_2 , který eliminuje vznik povrchové oxidové vrstvy. Poté je niklová šablona po 30 minut vystavena proudu CH_4 a následně ochlazená. Po vyjmutí z pece je na vzorek nanесena ochranná vrstva PMMA a síťovina je leptána v roztoku FeCl_3/HCl . Po odstranění ochranné vrstvy vzniká vzorek 3D grafenové tkaniny sestávající z dutých vláken, vzniklých po leptání niklové šablony. Tato tkanina je použita jako katoda hliníko-iontového akumulátoru s $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ elektrolytem a anodou z hliníkové fólie. Uvedené hodnoty odpovídají použití čtyřvrstvé 3D GMN o hrubosti 400 ok/palec. Gravimetrická kapacita je relativně stálá při proudových hustotách $600\text{--}3000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ a pohybuje se mezi $50\text{--}57 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Al/3D GMN článek je velmi stabilní, po 200 cyklech při proudové hustotě $2400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ kapacita setrvává na hodnotě $57 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Hlavní výhodou tohoto materiálu je jednoduchá a flexibilní úprava vlastností struktury volbou hrubosti niklového síta nebo změnou délky galvanického pokovování. Tkanina se také vyznačuje velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí, s rostoucí hustotou síťoviny se hodnoty vodivosti zvyšují [14].

Autoři Yu a kol. vytvořili za účelem zvýšení gravimetrické kapacity článků plazmovým leptáním materiál sestávající z grafenových nanopásků na vysoce porézní 3D grafenové pěně (GNHPG). Podobně jako v článku autorů Yang a kol. je nejprve na substrát z niklové pěny nanесena vrstva grafenu metodou depozice z plynné fáze, ten je posléze leptán Ar^+ plazmatem, a nakonec je niklová matrice odstraněna. Výsledná struktura kopíruje tvar niklové pěny, ale mimo to je v ní vlivem plazmového leptání vytvořeno mnoho drobných dutin, tzv. nanovoidů. Tyto nanovoidy výrazně zjednodušují a zrychlují interkalaci aniontů AlCl_4^- do struktury pěny a zvyšují kapacitu materiálu. Výsledkem je článek s nabíjecím napětím do 2,3 V; což zabraňuje dekompozici elektrolytu probíhající při napětích vyšších než 2,4 V, vysokým vybíjecím napětíovým plateau na 2-1,7 V, kapacitě $123 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ při proudové hustotě $5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ a $111 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ až při hustotě $8000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ a nábojovou účinností přes 98 %. Článek vykazuje výbornou cyklovatelnost, po 10 000 provedených cyklech není znatelný pokles kapacity. Rovněž je možné jej rychle nabíjet vysokými proudy, např. $5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, a následně pomalu vybíjet malými proudy (testovány byly vybíjecí proudy v rozsahu 200-5000 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) bez výrazného poklesu kapacity, vybíjení při 200 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ snížilo kapacitu na 111 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Velkou výhodou je také teplotní stálost článku, testovaná při 40, 60 a 80 °C [15].

2.2 Katodové materiály na bázi oxidů přechodných kovů

Článek autorů Paranthaman a kol. je první zmínkou o využití oxidů přechodných kovů jako katodových materiálů pro hliníko-iontové akumulátory a na základě tohoto experimentu skupina později podala žádost o patent. Navrhovaným katodovým materiálem je spinelová struktura $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ v $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ v molárním poměru 2:1. Je očekávána reakce aniontů AlCl_4^- s katodovým materiálem za vzniku AlMn_2O_4 . Kapacita tohoto článku je $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a průměrné napětí je 2,65 V. Tyto parametry jsou však jen teoretické a vychází z výpočtů [16; 17].

Článek autorů Jayaprakash a kol. se zabývá konstrukcí článku s katodou z nanotrubiček V_2O_5 a elektrolytu $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ v molárním poměru 1,1:1. Nanotrubičky byly vytvořeny hydrotermální metodou z práškového V_2O_5 . Výsledný katodový materiál je tvořen z 85 % nanotrubičkami V_2O_5 , 7,5 % Super P a 7,5 % pojiva PVDF. Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky ukazují vybíjecí napětíové plateau na 0,55 V, počáteční vybíjecí kapacita je $305 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a kapacita po 20 cyklech při proudové hustotě $125 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ je $273 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Článek vykazuje vysokou stabilitu během 20 provedených cyklů, avšak nábojová účinnost není dostatečně vysoká pro praktické využití [18].

Autoři Wang a kol. vyvinuli bezpojivový katodový materiál na bázi V_2O_5 pro hliníko-iontové akumulátory. Výroba spočívá v hydrotermální depozici V_2O_5 na substrát z niklové pěny, výsledkem je bezpojivový Ni- V_2O_5 katodový materiál. Pojiva obsažená v katodových materiálech obvykle snižují jejich kapacitu a znesnadňují kontakt elektrolytu s aktivním materiálem, proto je výhodnější alternativou nechat narůst přímo aktivní nanostrukturovaný materiál na vodivý substrát. Článek Al/ Ni- V_2O_5 s $AlCl_3/[BMIm]Cl$ elektrolytem disponuje počáteční vybíjecí kapacitou $239 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a vybíjecím napěťovým plateau na 0,6 V. Článek se také věnuje použitelnosti běžně využívaných poživ PVDF a PTFE v $AlCl_3/[BMIm]Cl$ elektrolytu. Z provedených pokusů vyplývá, že PVDF s elektrolytem reaguje a výrazně zhoršuje elektrochemické vlastnosti článku, jelikož dochází k odlupování katodového materiálu z proudového kolektoru [19].

Článek autorů Chiku a kol. se zabývá vývojem kompozitního katodového materiálu sestávajícího z oxidu vanadičného V_2O_5 a uhlíku. Místo proudového kolektoru z nerezové oceli je použit molybdenový kolektor, elektrolytem je směs $AlCl_3$, dipropylsulfonu a toluenu v molárním poměru 1:10:5. Počáteční vybíjecí kapacita materiálu dosahuje $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ při $22 \text{ mA}\cdot\text{g}_{(V_2O_5)}^{-1}$, po 15 provedených cyklech již klesla pod $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}_{(V_2O_5)}^{-1}$. Při vybíjení proudem $11 \text{ mA}\cdot\text{g}_{(V_2O_5)}^{-1}$ vzrostla počáteční vybíjecí kapacita na $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Z charakteristik také vyplývá dobrá nábojová účinnost akumulátoru [20].

Článek autorů Wang a kol. představuje katodový materiál sestávající z dutých nanotyčinek VO_2 . Tyto tyčinky jsou cca. 60-100 nm široké a 1 μm dlouhé, mají tendenci se seskupovat a tvořit svazky, ve kterých jsou všechny tyčinky stejně prostorově orientované. Struktura svým uspořádáním poskytuje velký povrch a tím zjednodušuje interkalaci iontů Al^{3+} . Použitým elektrolytem je iontová kapalina $AlCl_3/[BMIm]Cl$. Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky ukazují vybíjecí napěťové plateau na 0,5 V a nabíjecí plateau na 0,7 V při proudové hustotě $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Počáteční kapacita $165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ po 100 provedených cyklech při $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ klesla na $116 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, při vybíjecí proudové hustotě $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ pak kapacita po 100 cyklech dosahovala pouze $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Z nabíjecích a vybíjecích charakteristik také vyplývá vyšší než 100% nábojová účinnost, což je zřejmě způsobeno zachycením interkalátů ve struktuře VO_2 [21; 22].

Autoři Liu a kol. se zabývají vývojem katodového materiálu z nanotrubiček TiO_2 v krystalové modifikaci, která se nazývá anatas. Nanostrukturovaný anatas poskytuje velkou plochu a tím zajišťuje dostatečný kontakt s elektrolytem a rychlou interkalaci iontů Al^{3+} . Nanotyčinky jsou vyrobeny anodizací fólie z kovového titanu a jejich vnitřní průměr je několik desítek nm. Elektrolytem je 1 M vodný roztok AlCl_3 . Cyklické voltamogramy potvrzují zpětnou interkalaci a deinterkalaci iontů Al^{3+} do struktury anatasu. Vybíjecí charakteristiky ukazují napěťové plateau v oblasti 0,98 V vs. Al^{3+}/Al při proudové hustotě $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Maximální kapacita článku je $75 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [23; 24].

Článek autorů Wei a kol. pojednává o katodovém materiálu pro hliníko-iontové akumulátory sestávajícím z oxidu molybdeničitého MoO_2 naneseného na niklové pění. Depozice MoO_2 na niklový substrát probíhá metodou magnetronového naprašování částic z molybdenového terčíku. Testovací článek sestává z MoO_2/Ni katody, anody z vysoce čisté hliníkové fólie a elektrolytu $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Vybíjecí charakteristiky ukazují dvě napěťová plateaus na 1,95 V a 1 V. Počáteční nabíjecí kapacita $253 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a počáteční vybíjecí kapacita $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ při proudové hustotě $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ poukazují na velkou nevratnou kapacitu během prvního cyklu. V následujících 10 cyklech nabíjecí kapacita rapidně klesá na $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, zatímco vybíjecí kapacita zůstává poměrně stabilní. Po 100 provedených cyklech je výsledná nabíjecí a vybíjecí kapacita cca $25\text{--}30 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, průměrná nábojová účinnost je 70 %. EDX a XRD analýzy odhalily, že výrazný pokles kapacity během 100 cyklů je zapříčiněn rozpuštěním MoO_2 a jeho zachycením do struktury separátoru. Stabilita MoO_2 v elektrolytu byla testována vložením elektrody do iontové kapaliny $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ a zde ponechána na 24 hodin, ovšem výsledná EDX analýza neprokázala změnu složení elektrody, k rozpouštění tak zřejmě dochází pouze při působení elektrického pole [25].

2.3 Katodové materiály na bázi sulfidů

Autoři Wang a kol. představili hliníko-iontový akumulátor s katodou z kompozitního materiálu CuS/C vyrobeného solvotermální syntézou. Tento materiál je tvořen kulovými mikročásticemi, které jsou složeny z nanoplátek CuS rovnoměrně pokrytých nanočásticemi acetylenových sazí. Hierarchická struktura tvořená stejně velkými nanoplátky a povrch z acetylenových sazí, tvořící asi 30 % výsledné hmotnosti katodového materiálu, výrazně zjednodušují přenos náboje a pohyb iontů při nabíjení a vybíjení článku. Anodou článku je hliníková fólie, elektrolytem iontová kapalina $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Počáteční nabíjecí a vybíjecí charakteristiky při proudové hustotě $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ukazují stabilní nabíjecí plateau na 1,9 V a dvě vybíjecí plateaus na 1 V a 0,4 V, nabíjecí i vybíjecí gravimetrická kapacita je $240 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Po čtyřech provedených cyklech při proudové hustotě $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ klesla vybíjecí kapacita na $169,1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, což je přisuzováno vzniku SEI vrstvy a dekompozici elektrolytu, popř.

nekompletně proběhlým reakcím. Výsledky cyklování při $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ukazují počáteční pokles kapacity z $240 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ na přibližně $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ během prvních 10 cyklů, poté kapacita klesá již velmi mírně, po 100 provedených cyklech je $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, nábojová účinnost dosahuje téměř 100 %. Při proudové hustotě $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ dosahuje po 100 provedených cyklech nabíjecí a vybíjecí kapacita hodnoty $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [26].

Článek autorů Hu a kol. se zabývá vývojem katodového materiálu G-SnS₂. Tento aktivní materiál je na bázi SnS₂ na substrátu z redukováného oxidu grafenu (RGO). RGO matrice zajišťuje dobrou vodivost a vrstevnatá struktura SnS₂ poskytuje dostatek prostoru pro efektivní interkalaci aniontů AlCl₄⁻. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu potvrzují, že porézní struktura G-SnS₂ poskytuje větší povrchovou plochu než samotný SnS₂, který tvoří shluky. Práce srovnává výsledky při použití G-SnS₂ a SnS₂, oba materiály jsou použity ve článcích s anodou z vysoce čisté hliníkové fólie a elektrolytem AlCl₃/[EMIm]Cl. Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky obou článků při proudové hustotě $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ukazují nabíjecí napěťové plateau v oblasti 1,6 V vs. Al³⁺/Al a vybíjecí plateau v oblasti 0,68 V vs. Al³⁺/Al, počáteční vybíjecí kapacita G-SnS₂ je však výrazně vyšší ($392 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) oproti vybíjecí kapacitě SnS₂ ($246 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). V porovnání s SnS₂ si G-SnS₂ zachovává vysokou kapacitu, po pěti provedených cyklech byl u SnS₂ znatelný pokles kapacity na $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, kdežto G-SnS₂ dosahuje kapacity $310 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. S rostoucí proudovou hustotou klesá kapacita obou měřených článků, avšak G-SnS₂ vykazuje lepší výsledky než SnS₂ i při vysokých proudových hustotách. Při vysoké proudové hustotě $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ je kapacita G-SnS₂ $112 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, kapacita SnS₂ je pouhých $40 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Z výsledků cyklování při proudové hustotě $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ vyplývá postupný pokles kapacity G-SnS₂, po 100 provedených cyklech je výsledná vybíjecí kapacita $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a nábojová účinnost nad 90 %. Z výsledků vyplývá, že kompozitní materiál G-SnS₂ vykazuje lepší elektrochemické chování než materiál SnS₂, což je zapříčiněno větší plochou povrchu a homogenním rozložením SnS₂ na RGO substrátu [27].

Autoři Yu a kol. se zabývají vývojem katodového materiálu tvořeného nanopásky NiS. NiS existuje ve dvou krystalografických soustavách, šesterečné a klencové, přičemž šesterečný NiS vykazuje výborné elektrické vlastnosti a v minulosti již byl zkoumán jako potenciální elektrodový materiál pro Li-ion akumulátory. NiS nanopásky jsou vyrobeny hydrotermální metodou a použity jako katodový materiál článku s anodou z vysoce čisté hliníkové fólie a elektrolytem AlCl₃/[EMIm]Cl. Počáteční vybíjecí kapacita článku při proudové hustotě $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ je $104,7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, nábojová účinnost je 98 %. Z charakteristik jsou patrná nabíjecí napěťová plateaus na 1,15 V a 1,7 V vs. Al³⁺/Al a vybíjecí napěťové plateau na 0,9 V vs. Al³⁺/Al. Po 100 provedených cyklech při $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ vzrostla vybíjecí kapacita na $104,4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ při nábojové účinnosti 97,66 %. Při vybíjení vyššími proudy ($300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) klesla kapacita jen velmi mírně na hodnotu $92,1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Pro zkoumání jevu samovybíjení byl článek nabit na 1,7 V a 2 V a takto ponechán 12 h, v obou případech pak napětí velmi rychle kleslo na hodnotu 1,2 V [28].

3 ELEKTROLYTY PRO HLINÍKO- IONTOVÉ AKUMULÁTORY

3.1 Vodné elektrolyty

Použití vodných elektrolytů v hliníko-iontových akumulátorech je výhodné z hlediska nízké ceny a jednoduché manipulace s elektrolyty, avšak ve vodných roztocích zpravidla dochází k vývoji vodíku, který potlačuje zpětnou depozici hliníku. Tento jev je zapříčiněn skutečností, že vývoj plynného vodíku probíhá na kladnějším potenciálu ($-0,83 < E_{H_2} < 0$ V vs. SHE pro pH 0-14) než je standardní elektrodový potenciál hliníku ($-1,66$ V vs. SHE). V silně kyselých (pH < 4) a zásaditých (pH > 8) roztocích dochází ke korozi hliníku a tvorbě iontů Al^{3+} a AlO_2^- , v neutrálních roztocích se na povrchu hliníku tvoří oxidová vrstva Al_2O_3 . Z tohoto důvodu jsou vodné elektrolyty používány téměř výhradně v primárních článcích [6].

V minulosti byly zkoumány primární systémy Al/MnO₂, Al/AgO, Al/H₂O₂, Al/S, Al/FeCN a další, avšak hlavním problémem byl vznik oxidové vrstvy na povrchu hliníku, která měla za následek radikální snížení napětí článku oproti teoretické hodnotě. Použitými elektrolyty byly zejména alkalické roztoky NaOH a KOH [29].

Kapitola 2.2, pojednávající o katodových materiálech na bázi oxidů přechodných kovů, zmiňuje využití 1 M vodného roztoku AlCl₃ ve článku s TiO₂ katodovým materiálem. Elektrolyt umožňuje opakovanou interkalaci a deinterkalaci Al^{3+} iontů, významnou roli zde hrají ionty Cl⁻, které se však samy do struktury katody nezabudovávají [23; 24].

Článek autorů He a kol. pojednává o využití porézních nanolístků z černého anatasu ve funkci anodového materiálu pro Al-ion akumulátory. Tyto 2D-nanolístky jsou tvarem přirovnány k listům vrby. XRD a XPS analýza odhalila v materiálu přítomnost vodíku a dusíku, výsledný materiál lze popsat jako TiO_{1,976}(NH)_{0,024}. V provedených experimentech je použit 1 M vodný roztok Al(NO₃)₃. Počáteční vybíjecí kapacita materiálu je 278,1 mAh·g⁻¹. Po 300 cyklech při proudové hustotě 50 mA·g⁻¹ je vybíjecí kapacita 254,6 mAh·g⁻¹ (pokles o 8,4 %). Dobrá stabilita při cyklování značí kompatibilitu materiálů s elektrolytem, bylo prokázáno pouze zanedbatelné uvolňování titanu do elektrolytu. Jelikož vývoj plynného vodíku probíhá při nižším potenciálu než zabudovávání Al^{3+} iontů do struktury anody, nedochází k ovlivnění stability systému [30].

3.2 Bezvodé elektrolyty

Jelikož použití vodných elektrolytů v hliníko-iontových akumulátorech se ukázalo být velmi problematické a zřídka vedlo k příznivým výsledkům, pozornost je v současnosti věnována převážně bezvodým elektrolytům. Zprvu bylo snahou využít pro Al-ion systémy konvenční bezvodé elektrolyty užívané v sodno-iontových a lithno-iontových akumulátorech, avšak tyto články nebyly schopny reverzibilní depozice a rozpouštění hliníku, proto od nich bylo upuštěno.

3.2.1 Taveniny solí

Prvními užívanými bezvodými elektrolyty jsou taveniny solí, tzv. *molten salts*, což jsou eutektické směsi dvou a více solí, které přechází do kapalné fáze při vyšších teplotách. Obecně lze tyto taveniny zapsat jako $MCl-AlCl_3$ (M značí jednomocný kation, např. Li^+ , Na^+ nebo K^+). Bylo prokázáno, že molární poměr $AlCl_3$ v elektrolytu významně ovlivňuje jeho elektrochemickou aktivitu. V zásaditých elektrolytech je molární poměr $AlCl_3$ menší než jedna, v neutrálních roven či blízký jedné a v kyselých elektrolytech je poměr $AlCl_3$ větší než jedna. Pro hliníko-iontové akumulátory jsou vhodné kyselé směsi, ve kterých současně existují anionty $AlCl_4^-$ a $Al_2Cl_7^-$, existence aniontů $Al_2Cl_7^-$ má také vliv na potlačení růstu dendritů. Reverzibilní reakci probíhající v kyselém elektrolytu vyjadřuje rovnice [1; 6; 29]



V 70. letech autoři Holleck a Giner použili ve své studii zásaditý elektrolyt $AlCl_3-KCl-NaCl$ v článku s katodou ze skelného grafitu. Pracovní teplota tohoto článku byla 100-160 °C. V tomto období byly také provedeny experimenty s elektrolytem $AlCl_3-NaCl$. Tyto články byly elektrochemicky aktivní a umožňovaly reverzibilní depozici a rozpouštění hliníku, avšak nutnost vysokých pracovních teplot bránila praktickému využití těchto článků a přesměrovala zájem vědecké společnosti k elektrolytům, které jsou kapalné i za pokojových teplot, tzv. hluboce eutektickým rozpouštědlům a iontovým kapalinám [6; 31].

3.2.2 Hluboce eutektická rozpouštědla

Hluboce eutektická rozpouštědla (DES, ILA) a iontové kapaliny (IL) jsou v současnosti nejpoužívanější skupinou elektrolytů pro hliníko-iontové akumulátory. V literatuře jsou často tyto pojmy zaměňovány, ačkoli IL a DES jsou dva odlišné pojmy, pojednávající o různých typech rozpouštědel [32].

Hluboce eutektická rozpouštědla jsou eutektické směsi sestávající z Lewisových kyselin a bazí, ve kterých se vyskytuje větší množství různých kationtů a aniontů, iontové kapaliny oproti tomu obsahují výhradně jeden typ aniontů a jeden typ kationtů. Ionty obsažené v DES jsou zpravidla nesymetrické a mají delokalizovaný náboj. Delokalizovaný náboj způsobuje slabé vazebné interakce mezi ionty, což zapříčiňuje, že body tání těchto sloučenin jsou nižší než body tání jejich jednotlivých složek. Podle složení se DES dělí na čtyři skupiny, rozdělení je uvedeno v Tab. 1. Všechna hluboce eutektická rozpouštědla lze popsat obecným vzorcem



kde Cat^+ je amoniový, imidazoliový, sulfoniový či jiný organický kation, X^- je Lewisova báze (nejčastěji halidový anion) a Y je Lewisova kyselina (z značí počet molekul sloučeniny Y). X^- a Y pak společně tvoří komplexní anionty [32].

Tab. 1: Typy hluboce eutektických rozpouštědel [32]

Typ	Obecný vzorec	Vysvětlivky
Typ I	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{MCl}_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
Typ II	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
Typ III	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{RZ}$	R = alkyl; Z = CONH_2 , COOH , OH
Typ IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$	M = Al, Zn; R = alkyl; Z = CONH_2 , OH

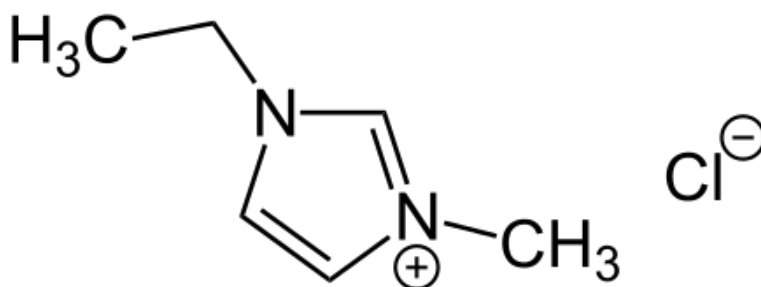
Z tabulky vyplývá, že hluboce eutektická rozpouštědla typu I zahrnují i tzv. *iontové kapaliny první generace*, jako např. $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Oproti iontovým kapalinám druhé generace jsou DES cenově dostupnější a méně zatěžují životní prostředí [32].

Autoři Angell a kol. ve své studii využívají DES typu IV, složené z AlCl_3 a močoviny v molárním poměru 1,3:1; jako elektrolyt pro hliníko-iontový akumulátor s grafitovou katodou. Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky při proudové hustotě $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ukazují vybíjecí napětíová plateaus na 1,9 V a 1,5 V, vybíjecí kapacita po ustálení dosahuje přibližně $73 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a nábojová účinnost je 99,7 %. Během prvních deseti cyklů dochází ke stabilizaci kapacity a nábojové účinnosti, která je vyšší než 100 %, příčina tohoto jevu ovšem nebyla ve studii vysvětlena. Při proudové hustotě $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ je článěk stabilní během více než 180 provedených cyklů. Bylo prokázáno, že v elektrolytu se při daném molárním poměru složek vyskytují anionty AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- a $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$ [33].

3.2.3 Iontové kapaliny

Iontové kapaliny obecně jsou soli, které mají teploty tavení do 100 °C a tedy existují v kapalném skupenství při relativně nízkých teplotách, iontové kapaliny pro hliníko-iontové akumulátory jsou kapalné i při pokojových teplotách (tzv. *room temperature ionic liquids*). Iontové kapaliny se vyznačují nízkým bodem tání, dobrou tepelnou stabilitou až nad 400 °C, nehořlavostí, elektrochemickým oknem větším než 2 V a nízkým tlakem par. Substituenty navázané na organickém kationtu ovlivňují teplotu tání, viskozitu, vodivost a další parametry, proto je možné vhodným výběrem výchozích látek „nastavit“ výsledné vlastnosti iontové kapaliny (anglicky označováno jako *tunable properties*). Nevýhodou je však vysoká cena, agresivita vedoucí ke korozi pouzder článků nebo proudových kolektorů a hygroskopičnost, která způsobuje nevratnou dekompozici některých iontů [34; 35; 36].

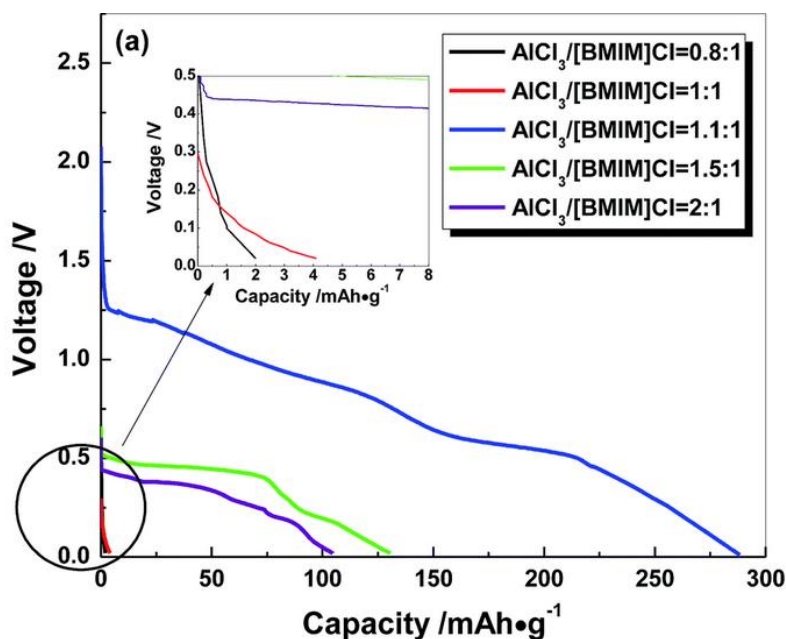
V akumulátorech jsou jako elektrolyty často používány tzv. iontové kapaliny první generace, které ovšem svým charakterem patří do skupiny hluboce eutektických rozpouštědel, jedná se o eutektické směsi více různých aniontů a kationtů. Typicky užívanými elektrolyty jsou kapaliny $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$, $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Cl}$ a $\text{AlCl}_3/[\text{BIm}]\text{Br}$. Tyto kapaliny se připravují smícháním chloridu hlinitého AlCl_3 s příslušnými kvartérními amoniiovými solemi, Obr. 3.1 ukazuje strukturní vzorec soli $[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Iontové kapaliny druhé generace obsahují vždy jen jeden typ aniontu a jeden typ kationtu [32].



Obr. 3.1: Strukturní vzorec soli $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ [37]

Autoři Wang a kol. se věnují vlivu vlastností iontových kapalin na elektrochemickou aktivitu hliníko-iontových akumulátorů. Pro porovnání byly použity iontové kapaliny $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Cl}$, $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Br}$ a $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{I}$. V první řadě byl zkoumán vliv rozdílných halidových aniontů (Cl^- , Br^- a I^-) na elektrochemické vlastnosti při molárním poměru AlCl_3 a imidazoliových solí 1:1. Z výsledků vyplývá, že největší elektrochemické okno má kapalina $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Cl}$ (4,7 V), poté $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Br}$ (3,9 V) a $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{I}$ (2 V). Z výpočtů také vyplývá, že s rostoucím průměrem aniontů klesá konduktivita, nejvyšší konduktivitu vykazuje $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Cl}$ (9,1 mS cm^{-1}). Následující část článku vysvětluje vliv molárního poměru AlCl_3 na elektrochemické vlastnosti

iontové kapaliny $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Cl}$. Byly připraveny kapaliny $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Br}$ s molárními poměry 0,8:1; 1:1; 1,1:1; 1,5:1 a 2:1. Největší elektrochemické okno mají kapaliny s molárním poměrem 1:1 a 1,1:1 (4,6 V), které jsou neutrální či mírně kyselé. pH iontové kapaliny je ovlivněno přítomnými anionty a ty rozhodují o reverzibilitě probíhajících reakcí a limitních potenciálech. Zásadité kapaliny (molární poměr AlCl_3 menší než jedna) obsahují anionty AlCl_4^- a Cl^- , neutrální kapaliny obsahují pouze AlCl_4^- a kyselé kapaliny (molární poměr větší než jedna) obsahují anionty AlCl_4^- a Al_2Cl_7^- . Hliníko-iontové články s kapalinami v molárním poměru 0,8:1 a 1:1 nevykazují žádnou elektrochemickou aktivitu, články s molárním poměrem 1,5:1 a 2:1 nelze nabíjet zřejmě kvůli reakcím organických kationtů, probíhajícím na podobném potenciálu jako oxidačně-redukční procesy hliníku. Opakované nabíjení a vybíjení je tedy možné pouze při použití iontové kapaliny s molárním poměrem složek 1,1:1. Počáteční vybíjecí charakteristiky pro všechny uvedené molární poměry znázorňuje Obr. 3.2. Při ponoření hliníkové fólie do 1,1:1 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Cl}$ byla po uplynutí 24 hodin na povrchu pozorována mírná koroze, která značí schopnost mírně kyselého elektrolytu rozpustit povrchovou oxidovou vrstvu Al_2O_3 a tak zlepšit kontakt elektrolytu s anodovým materiálem [38].



Obr. 3.2: Počáteční vybíjecí charakteristiky pro články s různým molárním poměrem $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Cl}$ [38]

Z experimentů uvedených v příloze A vyplývá, že i pro iontovou kapalinu $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ je nejvhodnější molární poměr složek v rozmezí 1,1:1-1,3:1. Elektrolyt pak má kyselé pH, což zajišťuje odstranění oxidové vrstvy na povrchu hliníku a přítomné ionty AlCl_4^- a Al_2Cl_7^- umožňují zpětnou interkalaci a deinterkalaci hliníku.

Článek autorů Choi a kol. se zabývá vlivem elektrolytu $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ na hliníkovou anodu. Pro srovnání byla použita elektrolyticky leštěná Al fólie a Al fólie s nativní vrstvou Al_2O_3 na povrchu, obě byly na 24, 48 a 72 hodin ponořeny do elektrolytu. Ukazuje se, že koroze hliníku probíhá nezávisle na přítomnosti oxidové vrstvy, na obou vzorcích byly po 72 hodinách patrné praskliny a rýhy, avšak leštěný povrch byl poškozen více, zřejmě kvůli vystavení nechráněného povrchu korozivnímu elektrolytu. Oproti tomu leštěný povrch vykazuje lepší elektrochemickou aktivitu, zejména vyšší kapacitu a lepší stabilitu při cyklování. To je způsobeno větší aktivní plochou, na nativním hliníku i přes působení elektrolytu zřejmě existují pozůstatky Al_2O_3 v místech, kde byla původní oxidová vrstva silnější [39].

4 MĚŘICÍ METODY

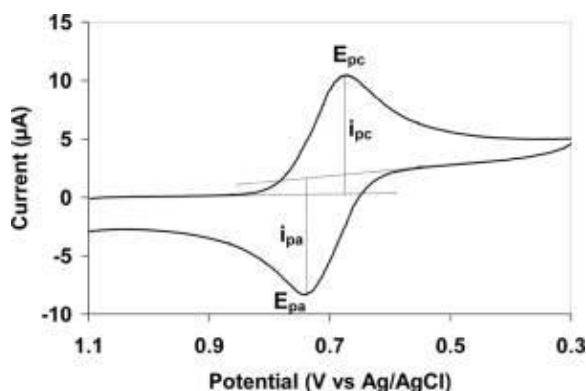
Veškerá měření uvedená v této práci byla realizována na multikanálovém zařízení VMP3 značky Bio-Logic Science Instruments, které pracuje v režimu galvanostatu či potenciostatu. Toto zařízení je ovládáno pomocí programu EC-Lab, který umožňuje zaznamenávat a vyhodnotit naměřená data.

4.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je jednou ze základních elektrochemických měřicích metod používaných ke zkoumání oxidačně-redukčních dějů probíhajících v měřeném systému. Při cyklické voltametii je na pracovní elektrodu měřeného článku přikládán potenciál, který se lineárně mění v předem definovaném rozsahu. Hlavními parametry je počáteční a koncový potenciál, počet cyklů a rychlost změny potenciálu (tzv. scan rate), která se udává zpravidla v mV/s. Jeden cyklus je tvořen postupem od počátečního ke koncovému potenciálu (dopředný scan) a následným snižováním opět k počátečnímu potenciálu (zpětný scan) [40].

Pro standardní elektrochemická měření se zpravidla využívá tříelektrodevého zapojení s pracovní elektrodou, protielektrodou a referenční elektrodou, kdy mezi pracovní elektrodou a protielektrodou protéká proud, zatímco požadovaný průběh napětí je udržován mezi pracovní a referenční elektrodou [40].

Výstupem cyklické voltametrie je tzv. voltamogram, tedy grafická závislost proudové odezvy na napětí, viz Obr. 4.1. Přítomnost proudových vrcholů na signalizuje elektrochemickou aktivitu systému ve zvoleném potenciálovém okně. Poloha vrcholu dává informaci o potenciálu, při kterém redoxní reakce probíhá a jeho výška, tvar, popř. další parametry umožňují podrobnější analýzu [40].



Obr. 4.1: Cyklický voltamogram [41]

4.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je diagnostická metoda umožňující charakterizovat procesy probíhající na rozhraní elektrolytu a elektrody, principem je vyhodnocení odezvy systému na periodický střídavý signál. Amplituda použitého signálu je velmi malá z důvodu snahy o získání lineární odezvy, ačkoli elektrochemický článek obecně není lineárním systémem. Lze sledovat jak proudovou odezvu na napěťový signál (potenciostatická EIS), tak i napěťovou odezvu na proudový signál (galvanostatická EIS). Měření probíhá v širokém rozsahu frekvencí, zpravidla od MHz po mHz, a začíná měřením vysokých frekvencí [42].

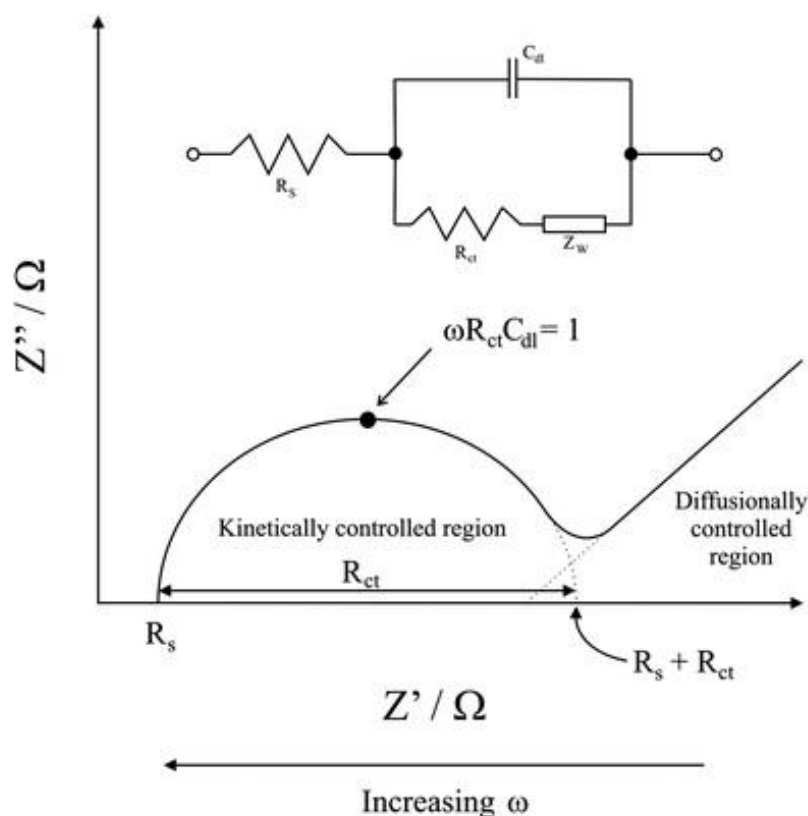
Získaná data jsou nejčastěji graficky interpretována formou Nyquistova grafu, tedy vynesení imaginární složky impedance Z_{Im} proti reálné složce Z_{Re} (viz Obr. 4.2). Každý bod křivky odpovídá impedanci naměřené při určitém kmitočtu. Další variantou interpretace dat je Bodeho diagram, tedy vynesení modulu a fáze impedance v závislosti na kmitočtu [42].

Analýza zkoumaného systému se provádí sestavením ekvivalentního náhradního modelu za použití běžných obvodových prvků jako rezistory, induktory a kapacitory, popřípadě specifických elektrochemických prvků jako Warburgova impedance či prvek s konstantní fází. Sestavený model by měl nejen mít odpovídající impedanční spektrum, ale měl by i odpovídat charakteru dějů probíhajících v měřeném systému [42].

Obr. 4.2 znázorňuje impedanční spektrum elektrochemického systému s jeho náhradním schématem, kde je znázorněna oblast působení jednotlivých dějů. Těmto dějům lze přisoudit dle jejich charakteru jednotlivé náhradní obvodové prvky, popřípadě jejich kombinaci.

Rezistor R_s značí odpor elektrolytu, což je důležitý faktor ovlivňující impedanci měřeného systému. Odpor elektrolytu je závislý na jeho konduktivitě, na vzdálenosti a ploše elektrod, na teplotě atd. Jelikož impedance ideálního rezistoru nemá imaginární složku, velikost odporu elektrolytu v grafech odečíst na ose x jako vzdálenost mezi počátkem půlkruhu a osou y [42].

Půlkruh přenosu náboje je tvořen paralelní kombinací R a C prvků, uplatňuje se zde odpor přenosu náboje R_{ct} a kapacita dvojvrstvy C_{dl} , vznikající na kontaktu elektrolyt-elektroda. Na nižších frekvencích se uplatňuje Warburgova impedance Z_w , která je v měřeném systému způsobena difúzí iontů a v grafech je znázorněna jako přímka svírající s osou x úhel 45° . Difúze je závislá na frekvenci střídavého signálu, jelikož při nízkých frekvencích mohou ionty difundovat do větší vzdálenosti, což se projeví vyšší hodnotou Z_w [42].



Obr. 4.2: Impedanční spektrum s náhradním obvodovým modelem [43]

4.3 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením (GCPL) je metoda užívaná pro stanovení kapacity a cyklovatelnosti kondenzátorů či akumulátorů. Principem galvanostatického cyklování je opakované nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem s možností omezení napětí v nabíjecích i vybíjecích cyklech. Základními nastavovanými parametry je velikost nabíjecího a vybíjecího proudu, potenciálové limity a počet opakování [2].

Výsledky cyklování dávají informaci o nábojové kapacitě článku, jejíž jednotkou je ampérhodina (značí se Ah) a je určena rovnicí

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (4.1)$$

Pro charakterizaci elektrodových materiálů se používá tzv. gravimetrická (specifická, měrná) kapacita Q_s , již lze vypočítat jako podíl změřené kapacity elektrody a hmotnosti aktivního materiálu m_a

$$Q_s = \frac{Q}{m_a} \quad (4.2)$$

Naměřená data lze zobrazovat jako časový průběh napětí článku, častěji se ovšem využívá interpretace výsledků ve formě nabíjecích a vybíjecích charakteristik, tedy závislosti dodaného či odebraného náboje na napětí článku. Toto zobrazení přehledně znázorňuje nejen vývoj kapacit z průběhu měřených cyklů, ale i polohu a rovinnost plateaus [2].

Jednou z možností využití cyklování je také provedení tzv. rate capability testu, kdy je během měření postupně zvyšován nabíjecí a vybíjecí proud, výsledkem je závislost velikosti dodaného náboje na použitém proudu. Žádoucí je nezávislost dodaného náboje na použitém proudu, avšak ve skutečnosti zpravidla s rostoucím proudem dochází k poklesu dodaného náboje [2].

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

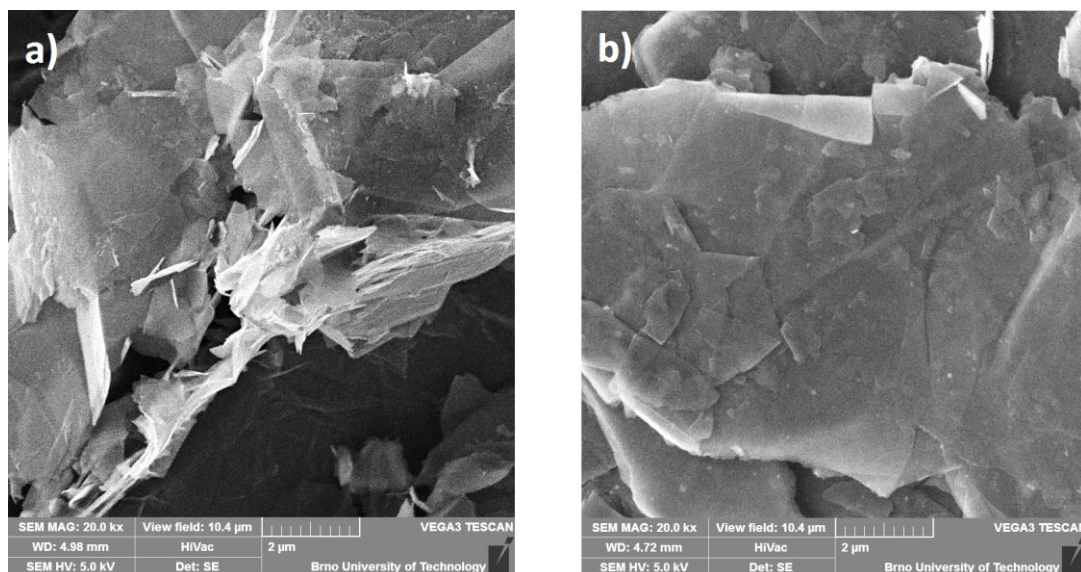
Experimentální část práce je věnována popisu použitých katodových materiálů, přípravy kladné elektrody, elektrolytu a sestavení elektrodové měřicí cely, po němž následuje popis měření a vyhodnocení výsledků. V rámci této části je popsána řada kroků, které byly provedeny za účelem odstranění či alespoň minimalizování nežádoucích jevů, jež negativním způsobem ovlivňují měření. Jelikož příprava hliníko-iontových akumulátorů nebyla ve zdejších laboratořích dosud realizována, bylo třeba kompletně navrhnout a následně upravovat pracovní postup počínaje volbou materiálů či prvků měřicí cely až po metody nanášení připravených past.

5.1 Příprava kladné elektrody

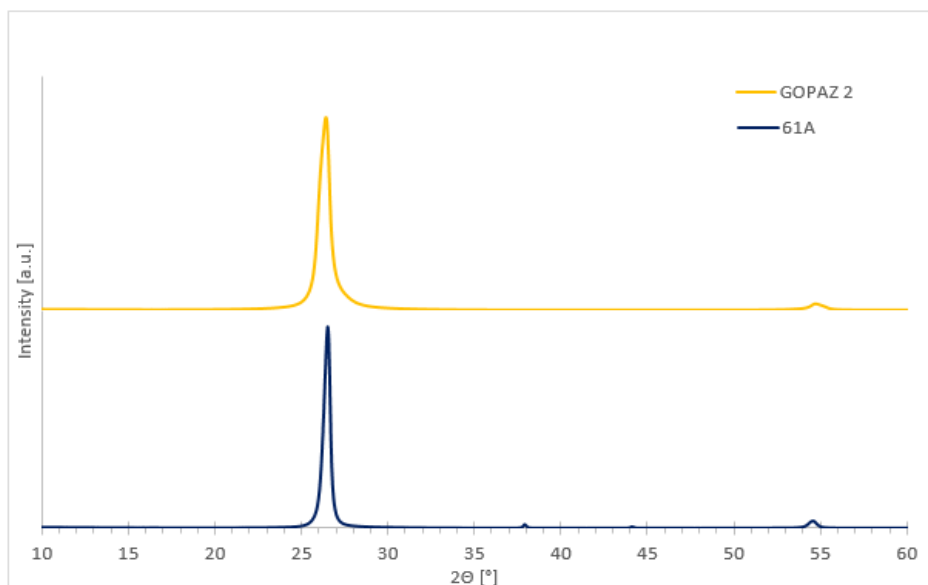
5.1.1 Použité materiály

Na výrobu elektrodových past bylo použito větší množství různých práškových uhlíkových aktivních materiálů, jedná se o grafenoidy GOPAZ 2 a 61A a grafit SFG6. Mimo materiály v práškové formě byla testována i uhlíková tkanina.

Materiály GOPAZ 2 a 61A jsou vícevrstvé grafenové struktury (grafenoidy), které byly připraveny chemickou exfoliací grafitu. Jejich SEM snímky jsou znázorněny na Obr. 5.1., XRD spektra ukazují hlavní grafitový peak na $26,4^\circ$ (GOPAZ 2) a $26,5^\circ$ (61A), viz Obr. 5.2.

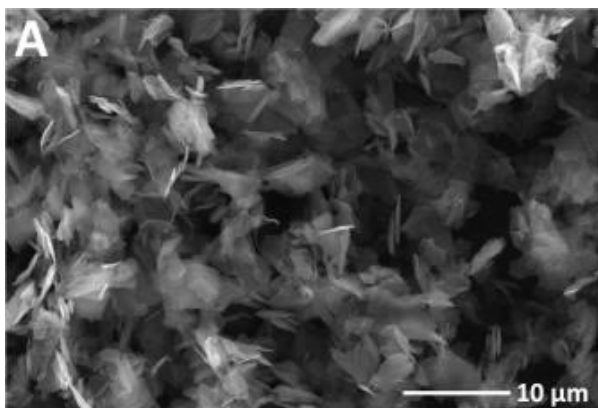


Obr. 5.1: SEM snímky grafenoidů a) 61A; b) GOPAZ 2



Obr. 5.2: XRD spektra grafenoidů GOPAZ 2 a 61A

Dalším zkoumaným uhlíkovým materiálem byl syntetický grafit SFG6 od firmy Timcal. Jedná se o grafitový prášek s velikostí částic 5,5-7,5 μm , který se vyznačuje vysokou elektrickou vodivostí, dobrou smáčivostí v organických pojivech a vysokou čistotou (nad 99,9 % C). Jeho SEM snímek je znázorněn na Obr. 5.3 [44].



Obr. 5.3: SEM snímek materiálu SFG6 [45]

Jediným uhlíkovým materiálem, který nebyl v práškové formě a před použitím v sestavených celách tedy nebyl nijak zpracováván, byla uhlíková tkanina Kynol tvořená vláknem z aktivního uhlí.

Nejpoužívanějším pojivem v rámci provedených experimentů byla vodní disperze 3M™ Dyneon™ PTFE TF 5060GZ s obsahem pevných částic cca 59 %. Jedná se o mléčně bílou kapalinu hustší konzistence. Mimo tuto disperzi bylo pro výrobu pojiv využito i práškového PVDF od firmy Sigma-Aldrich.

5.1.2 Příprava elektrodových past

První testovaný aktivní materiál byl tvořen GOPAZ 2, Super P a SFG6 v hmotnostním poměru 2:1:1. Práškové složky směsi byly naváženy ve stanoveném poměru, doplněny 30 ml demineralizované vody a mlety v planetovém kulovém mlýnu Pulverisette 7 ve dvou po sobě následujících pětiminutových cyklech rychlostí 500 rpm. Jelikož se GOPAZ 2 velmi špatně dispergoval ve vodě, bylo následně přidáno 20 ml ethanolu a směs byla mleta během 50 pětihodinových cyklů rychlostí 500 rpm, mezi jednotlivými cykly byly nastaveny 30 minutové pauzy. Po skončení mletí v planetovém mlýnu byla tekutá směs přenesena na Petriho misku a vysušena v horkovzdušné sušičce při teplotě 105 °C. Elektrodová pasta byla připravena smícháním aktivního materiálu s 59% vodní disperzí PTFE v hmotnostním poměru 1:6 a doplněním 1 ml demineralizované vody.

Aby bylo možno zkoumat vliv jednotlivých složek připravené směsi, byla v dalším kroku připravena elektrodová pasta obsahující aktivní materiál GOPAZ 2. Tato pasta obsahovala GOPAZ 2 a 59% vodní disperzi PTFE v hmotnostním poměru 1:1 a byla zředěna 3 ml demineralizované vody.

Dalším připraveným vzorkem byla pasta obsahující materiál 61A a 59% vodní disperzi PTFE v hmotnostním poměru 1:1 a 3 ml izopropylalkoholu, který umožňoval snadnější promíslení aktivního materiálu s pojivem než demineralizovaná voda a proto byl používán ve všech dalších experimentech.

Posledním testovaným materiálem byl syntetický grafit SFG6 (Timcal), který byl použit pro výrobu více past s různým poměrem a typem pojiva. Pasta SFG6.1 byla tvořena SFG6 a 59% vodní disperzí PTFE v poměru 1:1 a byla zředěna 5 ml izopropylalkoholu, pasta SFG6.2 se lišila pouze hmotnostním poměrem pojiva a obsahovala složky SFG6 a vodní disperzi PTFE v poměru 10:1. Pasta SFG6.3 byla připravena s pojivem PVDF rozpuštěným v NMP (25 mg PVDF na 1 ml NMP), zvolený hmotnostní poměr SFG6 a PVDF byl 9:1.

Použití PTFE pojiva bylo během přípravy past velmi problematické z důvodu špatné mísitelnosti disperze s dalšími složkami pasty. Při přípravě docházelo ke tvorbě shluků PTFE, připravené pasty nebyly homogenní i při použití většího množství vody či izopropylalkoholu a během míchání past na magnetické míchačce docházelo k oddělování vody ze směsi a vzniku usazenin na dně. Při snaze připravit pasty jen s použitím aktivní složky a vodní disperze, tedy bez rozpouštědla, nebylo možno pasty míchat na magnetické míchačce, jelikož byly příliš husté. Z toho důvodu byly pasty po smíchání složek mlety v planetovém kulovém mlýně Pulverisette 7 (FRITSCH) ve dvou navazujících cyklech trvajících 30 minut rychlostí 300 rpm, aby došlo k důkladnému promíslení aktivní složky s pojivem. V případě materiálu 61A bylo kvůli jeho omezenému množství vyrobeno pouze malé množství pasty, které nebylo možno mlít v planetovém mlýnu, proto pasta byla připravena třením ve třecí misce po dobu 30 minut. Produktem

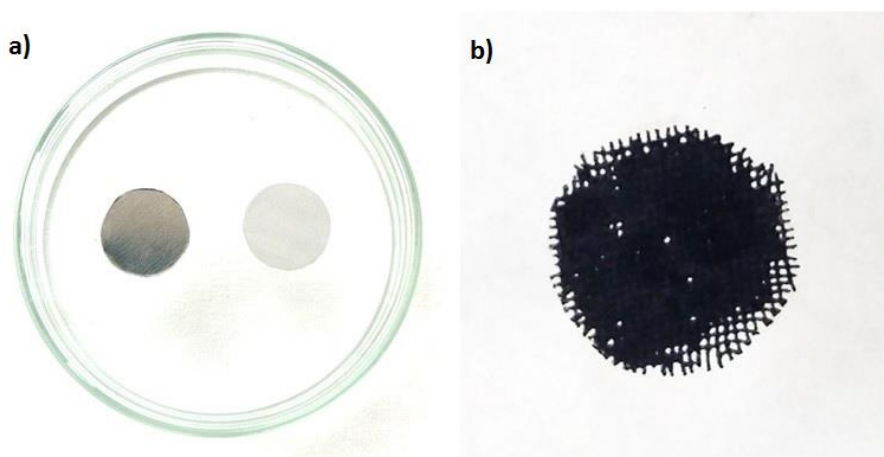
byla ve všech případech plastická hustá hmota, jež byla posléze umístěna do sušičky na minimálně 12 hodin. Po vysušení bylo potřeba hmotu zformovat do tvaru kruhových elektrod o průměru 12 mm, proto byla slisována do formy plátků o tloušťce přibližně 300 μm , ze kterých byly skalpelem vyřezány kruhové elektrody.

Ačkoli bylo na základě studie [19] porovnávající odolnost pojiv vůči vlivu iontových kapalin počátečním záměrem využívat jako pojivo pro výrobu kladných elektrod pouze vodní disperzi PTFE, náročná manipulace neumožňující připravovat tekuté pasty a dostatečně tenké elektrody vedla ke snaze najít použitelnou alternativu. Navzdory rozpouštění PVDF v elektrolytu je toto pojivo v experimentech zabývajících se výrobou elektrod pro hliníko-iontové akumulátory stále používáno a v mnoha publikacích není negativní vliv PVDF zaznamenán. Oproti PTFE použití PVDF umožňuje rychlou a jednoduchou přípravu elektrodových past, které se snadno nanášejí a jsou homogenní.

5.1.3 Nanášení elektrodových past

Před samotnou přípravou elektrod bylo nutné zvolit vhodný materiál pro proudové kolektory a upravit jej do požadovaného tvaru. Na základě teoretických podkladů byl zvolen nikl, který byl dostupný ve dvou formách: kompaktní plech o tloušťce 140 μm a niklová tkanina. Z obou materiálů byly vystříženy kruhové disky o průměru 12 mm, viz Obr. 5.4. Po vystříhání disků byly kolektory vždy očištěny demineralizovanou vodou, izopropylalkoholem a poté vysušeny.

V případě hustých, plastických past s PTFE bylo snahou nalisovat tenkou vrstvu materiálu na disky z plechu, popřípadě „vliovat“ pastu do struktury tkaniny. Tato metoda se ukázala být velmi problematickou a v případě některých vzorků i neproveditelnou, ve snaze nanést na kolektor co nejtenčí vrstvu pasty docházelo k ulpívání pasty na lisovacích pístech namísto kolektorů, při použití vyšších lisovacích tlaků pak i k deformaci plechu či tkaniny. Tato deformace vedla ke zvětšení plochy kolektoru, který posléze nebylo možno umístit do měřicí cely. Použití tkaniny bylo problematické i z toho důvodu, že při nedokonalém pokrytí celé plochy kruhového disku pastou (viz Obr. 5.4) docházelo během měření k protékání elektrolytu oky tkaniny a následnému kontaktu iontové kapaliny s ocelovými komponenty cely a jejich korozi. Kontakt elektrolytu s pouzdrem cely je také jednou z pravděpodobných příčin nefunkčnosti několika sestavených cel či nežádoucího ovlivnění měření.



Obr. 5.4: Niklové kolektory: a) disky z plechu a tkaniny b) detail napastovaného disku z tkaniny

Vzhledem k obtížné manipulaci s tkaninou bylo posléze využíváno jen disků z niklového plechu, na které byla elektrodová pasta buď přímo nalisována, nebo byla slisována a upravena do tvaru kruhového disku předem a na niklový kolektor byla pouze položena. Ačkoli tento způsob byl proveditelný, nepodařilo se upravit postup nanášení past s PTFE tak, aby elektrody byly dostatečně tenké, minimální dosažitelná tloušťka se pohybovala kolem 300 μm a elektrolyt tak byl ve styku pouze s částí aktivního materiálu.

V případě past s PVDF bylo díky jejich tekuté konzistenci možno nanést na disky z plechu tenkou vrstvu pasty pomocí lžičky, následně byly napastované elektrody vysušeny v sušičce. Oproti elektrodám s PTFE je v tomto případě na disk možné nanést výrazně menší množství pasty (viz Tab. 2), a ačkoli stále není možné opakovaně připravit elektrody se stejnou hmotností nanesené pasty, reprodukovatelnost experimentu je proveditelnější. Zásadní pokrok v oblasti přípravy elektrod jak z hlediska reprodukovatelnosti, tak i rychlosti přípravy by umožnilo použití niklové či molybdenové fólie, na kterou by byla nanesena rovnoměrná vrstva pasty, a po zasušení by z fólie bylo vyseknuto větší množství elektrod, avšak tyto fólie jsou velmi nákladné a z toho důvodu nebyly použity.

Tab. 2: Parametry připravených elektrod

	Použité pojivo	Hmotnost nanesené pasty [mg]	Hm. podíl aktivní složky [%]
GOPAZ 2 + SFG6 + Super P	PTFE	31,3	22,1
GOPAZ 2	PTFE	21,9	66,7
61A	PTFE	71,1	62,9
SFG6.1	PTFE	55,4	62,9
SFG6.2	PTFE	37,2	94,7
SFG6.3	PVDF	1,1	90

5.2 Příprava elektrolytu

Pro přípravu elektrolytu byl použit bezvodý chlorid hlinitý (AlCl_3 , 99,999%, Sigma Aldrich) a 1-ethyl-3-methylimidazolium chlorid ($[\text{EMIm}]\text{Cl}$). Oba materiály jsou citlivé na vzdušnou vlhkost, proto bylo nutné s nimi manipulovat pouze v rukavicovém boxu. Na základě teoretických podkladů byl stanoven ideální molární poměr $\text{AlCl}_3:[\text{EMIm}]\text{Cl}$ 1,3:1. Z molárních hmotností obou látek bylo dopočteno potřebné množství AlCl_3 na 0,5 g $[\text{EMIm}]\text{Cl}$.

V rukavicovém boxu byla postupně navážena potřebná množství obou složek, posléze byly složky přesypány do skleněné vialky. V prvních sekundách po smísení bylo možné pozorovat reakci dvou pevných výchozích složek za vzniku IL. Produktem byla sytě žlutá viskózní iontová kapalina $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Během skladování elektrolytu v boxu docházelo k jeho postupnému tmavnutí a usazování za víčkem vialky, což může značit jeho postupnou degradaci zřejmě vlivem příliš rychlého smíchání složek, které vedlo k dekompozici organických kationtů vlivem exotermické reakce [44].

5.3 Sestavení cely

Pro experiment byla zvolena kovová cela Swagelok tvaru T s vnitřním průměrem 12 mm, viz Obr. 5.6. Část cely byla složena mimo rukavicový box, jelikož použité komponenty nejsou citlivé na vliv vzdušné vlhkosti. Teflonový píst se zakončením z nerezové oceli byl obalen Mylar fólií, která zde plní funkci izolační vrstvy a brání styku elektrolytu s kovovým pouzdrům cely. Na ocelové zakončení byla posléze umístěna kladná elektroda tvořená napastovaným niklovým diskem, popřípadě niklovým diskem, na který byla volně umístěna slisovaná pasta. Píst s elektrodou obalený Mylar fólií byl zasunut do pouzdra a upevněn. Fólie byla nastříhávána do tvaru obdélníku s dostatečnou šířkou, aby po kompletním sestavení cely oddělovala celý píst s katodou, separátor napuštěný elektrolytem i anodu od pouzdra cely, délka byla volena takovým způsobem, aby bylo možno píst obalit alespoň ve dvou vrstvách. Zatékání elektrolytu se ukázalo být zásadním problémem, který nebylo možno použitím fólie zaručeně eliminovat, ale důkladným oddělením vnitřních částí cely alespoň minimalizovat tak, aby k němu při opatrné manipulaci s celou nedocházelo.

Částečně sestavená ceta byla přenesena do rukavicového boxu Jacomex s ochrannou Ar atmosférou. V boxu byly na katodu umístěny dva až tři separátory ze skelného vlákna (Whatman). Mikropipetou bylo na separátory rovnoměrně nanášeno 80-100 μl elektrolytu $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Poté byla do cety umístěna anoda tvořená hliníkovým pístem (Obr. 5.5), vytvořeným speciálně pro výzkum hliníko-iontových akumulátorů. Důvodem pro výrobu pístu byla snaha omezit počet ocelových částí cety, které by mohly reagovat s elektrolytem, na minimum. Původním záměrem bylo použít jako zápornou elektrodu hliníkovou fólii umístěnou na ocelový píst, ovšem později bylo právě kvůli problémům s IL od tohoto postupu upuštěno a byly vyrobeny písty z hliníku. Jelikož je ceta navržena pro tříelektrodové zapojení a v rámci práce bylo používáno pouze zapojení dvouelektrodové, byl do posledního otvoru pouze upevněn teflonový píst, který díky Mylar fólii nebyl ve styku s vnitřními částmi cety.



Obr. 5.5: Hliníkový píst o průměru 12 mm tvořící anodu článku



Obr. 5.6: Složená elektrodová cela Swagelok (zde bez hliníkového pístu)

5.4 Měření a diskuse výsledků

5.4.1 Posloupnost měření

Elektrochemická aktivita všech sestavených článků byla prověřena sérií měření na potenciostatu-galvanostatu VMP3. U každého vzorku byla provedena počáteční kontrola napětí článku naprázdno sloužící k vyřazení chybně sestavených cel. Systém řazení elektrochemických procedur je možno rozdělit do tří celků, v rámci nichž bylo měření realizováno.

Na začátku a na konci každého celku byla provedena impedanční spektroskopie v kmitočtovém rozsahu 500 kHz – 100 mHz s amplitudou sinusového signálu 10 mV. Získaná impedanční spektra dávají informaci o změně odporu elektrolytu v průběhu měření.

První část měření zahrnovala tři série cyklických voltametrií po 11 cyklech s rychlostí 2 mV/s, 1 mV/s a 0,5 mV/s. Potenciálové okno bylo zpočátku stanoveno na 0-2,5 V, posléze na 0,5-2,3 V vs Al^{3+}/Al z důvodu snahy zabránit nežádoucím reakcím.

Druhá část měření byla tvořena galvanostatickým cyklováním proudem 0,5 mA v rozsahu 19 cyklů, potenciálové okno bylo nastaveno zprvu na 0,05-3 V vs Al^{3+}/Al , u později měřených vzorků opět omezeno v souladu s parametry cyklické voltametrie.

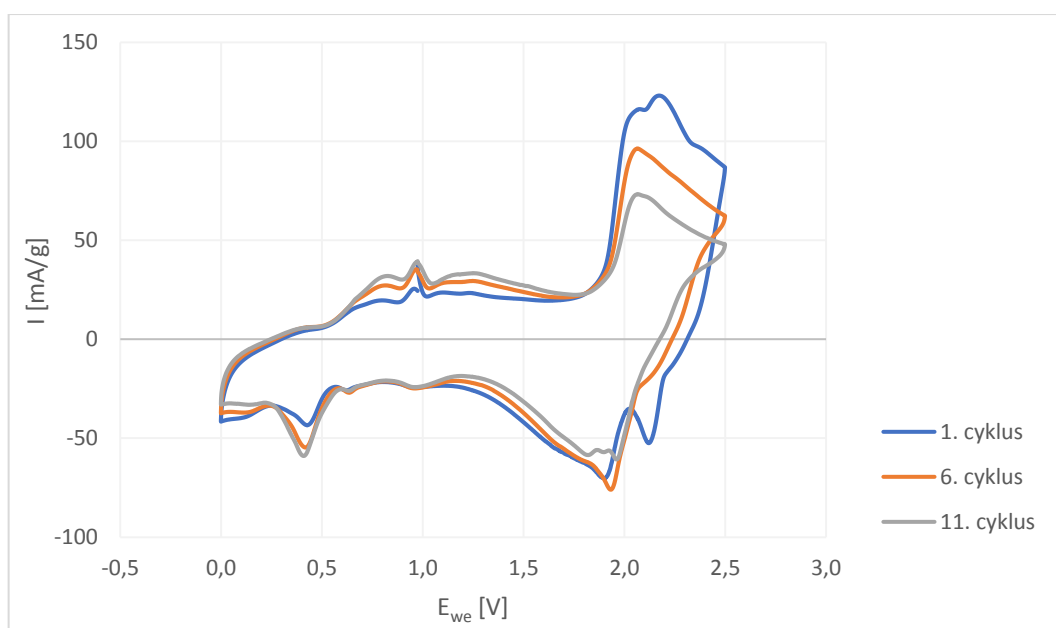
Poslední část měření zahrnovala galvanostatické cyklování proudem 0,1 mA opět v rozsahu 19 cyklů a potenciálovým oknem v souladu s parametry cyklické voltametrie, nastavenými různě v rámci jednotlivých vzorků.

Jelikož kvůli nežádoucím vlivům způsobeným jak konstrukcí a materiálem cely, tak i zpočátku nesprávně zvoleným parametry měření u některých vzorků došlo během měření k jejich poškození a ztrátě funkčnosti, nejsou pro některé měřené vzorky k dispozici kompletní data ze všech výše popsanych procedur.

5.4.2 Diskuse výsledků

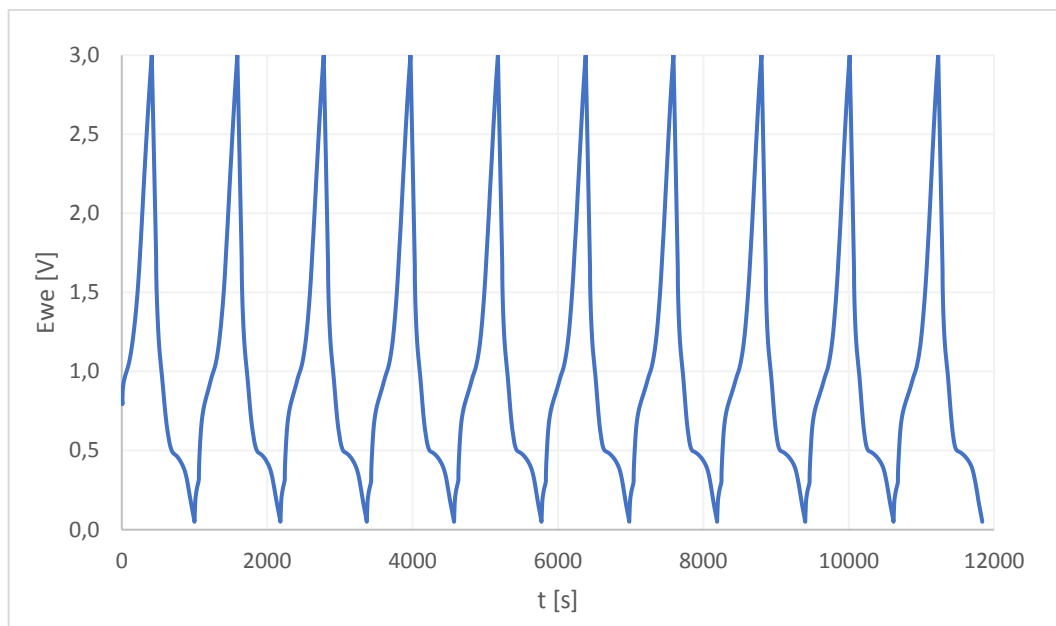
GOPAZ 2 + SFG6 + Super P

Prvním měřeným vzorkem byla celda s katodovým materiálem GOPAZ 2 + SFG6 + Super P, viz Obr. 5.7. Voltamogram obsahuje větší množství proudových vrcholů, což poukazovalo na elektrochemickou aktivitu složek směsi, ale i na možné nežádoucí reakce na nižších potenciálech. S narůstajícími cykly se žádoucí proudová odezva v oblasti potenciálů kolem 2 V snižovala, aktivita materiálu tak zřejmě vlivem nežádoucích reakcí v průběhu měření klesala. Proudové vrcholy na potenciálu 1 V v anodické části a 0,4 V v katodické části oproti tomu s rostoucím počtem cyklů vzrůstaly, což také potvrzuje možné probíhající nežádoucí reakce.



Obr. 5.7: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (materiál GOPAZ 2 + SFG6 + Super P)

Z výsledků galvanostatického cyklování proudem 0,5 mA vyplývá, že článek nevykazoval téměř žádnou kapacitu (řádově jednotky $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), při vybíjení napětí téměř okamžitě kleslo na hodnotu 0,5 V a posléze na mezní hodnotu 0,05 V. Prvních deset nabíjecích a vybíjecích cyklů je znázorněno na Obr. 5.8.

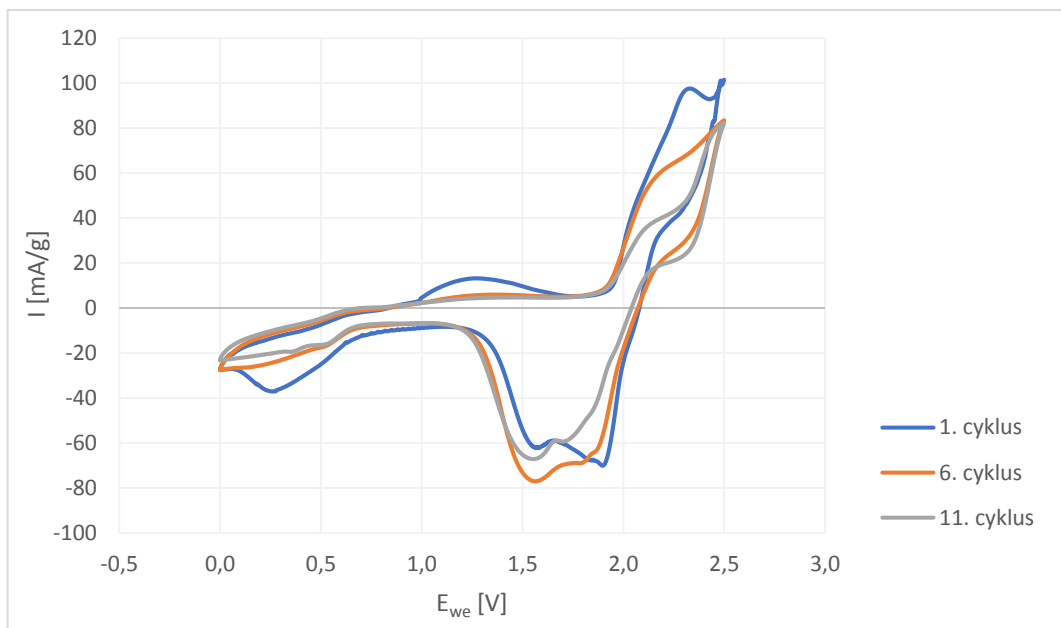


Obr. 5.8: Galvanostatické cyklování proudem 0,5 mA (materiál GOPAZ 2 + SFG6 + Super P)

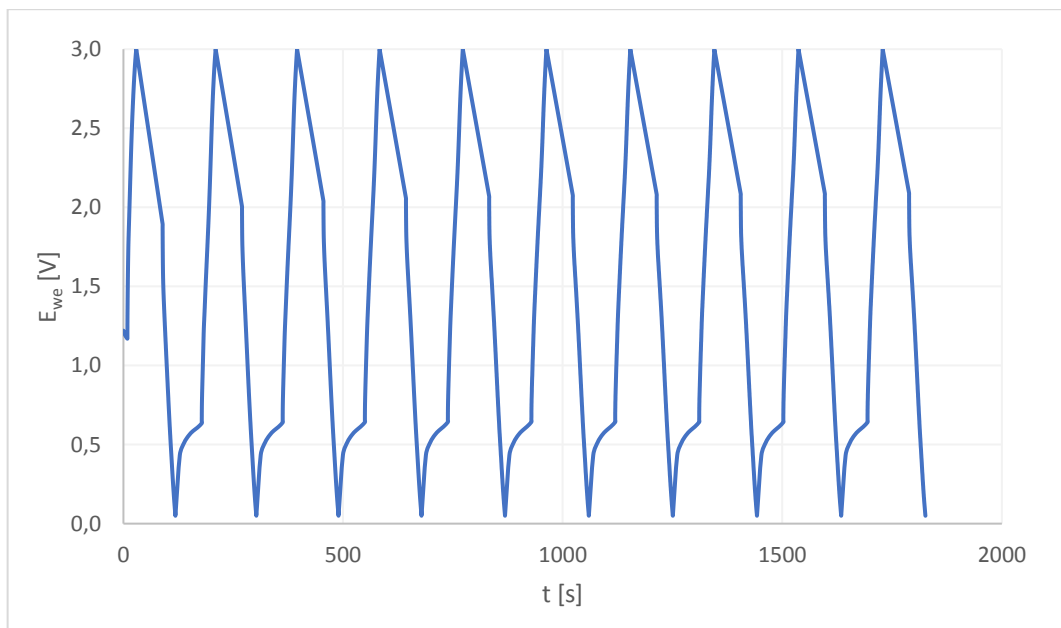
Jelikož bylo uvažováno mnoho možných příčin špatné funkčnosti článku (nevhodně zvolené pojivo, neaktivní složky katodového materiálu, koroze pouzdra, špatně zvolené měřicí parametry, zatékání elektrolytu za hliníkovou fólii, protékání elektrolytu niklovou tkaninou atd.), dalším krokem bylo testování jednotlivých složek aktivní směsi a snaha optimalizovat konstrukci měřicí cely, tj. náhrada hliníkové fólie za hliníkový píst.

GOPAZ 2

Dalším testovaným materiálem byl grafenoid GOPAZ 2, jedna ze složek dříve připravené směsi. Na voltamogramu, viz Obr. 5.9, není znatelný anodický proudový vrchol v oblasti 2,1 V, viditelný na Obr. 5.7. Z toho lze vyvodit, že požadovanou aktivitu lze přisoudit reakci materiálu SFG6, nikoli GOPAZ 2. Nárůst proudu na potenciálu 2 V a výše je pravděpodobně způsoben nežádoucí reakcí iontové kapaliny s ocelovými komponenty cely, již se nepodařilo zcela eliminovat. Po rozložení cely byla na pouzdru a ocelovém zakončení pístu viditelná změna barvy a povrchu (Obr. 5.11), což by tomuto jevu taktéž odpovídalo. Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky na Obr. 5.10 ukazují, že článek v daném potenciálovém okně 0,05-3 V vykazoval minimální kapacitu (desetiny $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), což stejně jako výsledek cyklické voltametrie potvrzuje, že nedochází k reverzibilní interkalaci iontů do struktury katody.



Obr. 5.9: Voltamogram při scan rate 2 mV/s (materiál GOPAZ 2)



Obr. 5.10: Galvanostatické cyklování proudem 0,5 mA (materiál GOPAZ 2)

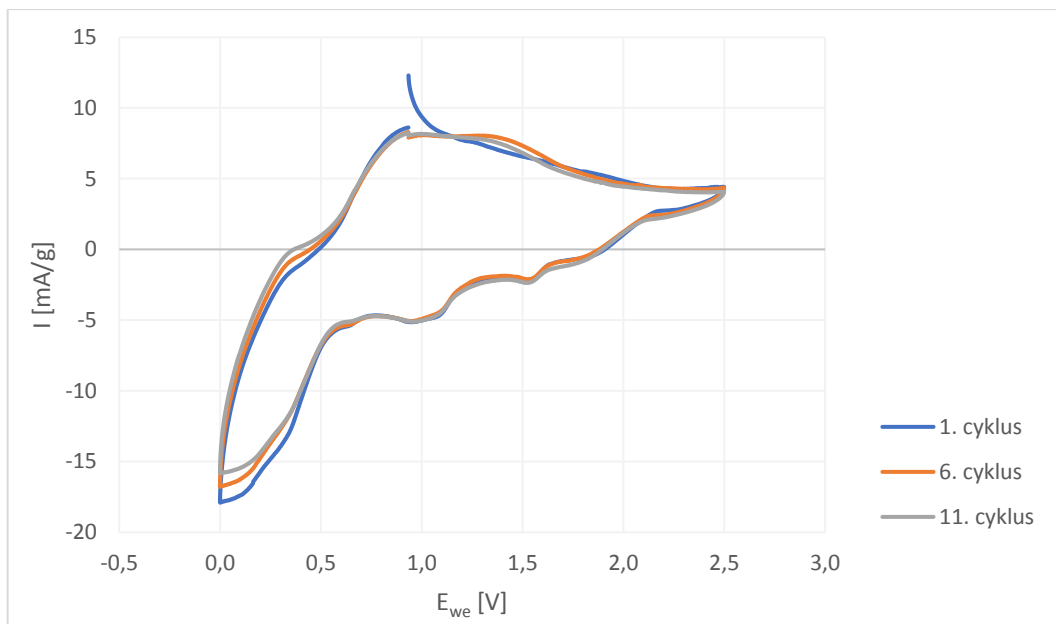


Obr. 5.11: Srovnání nepoškozeného pístu a pístu z měřené cely (vpravo)

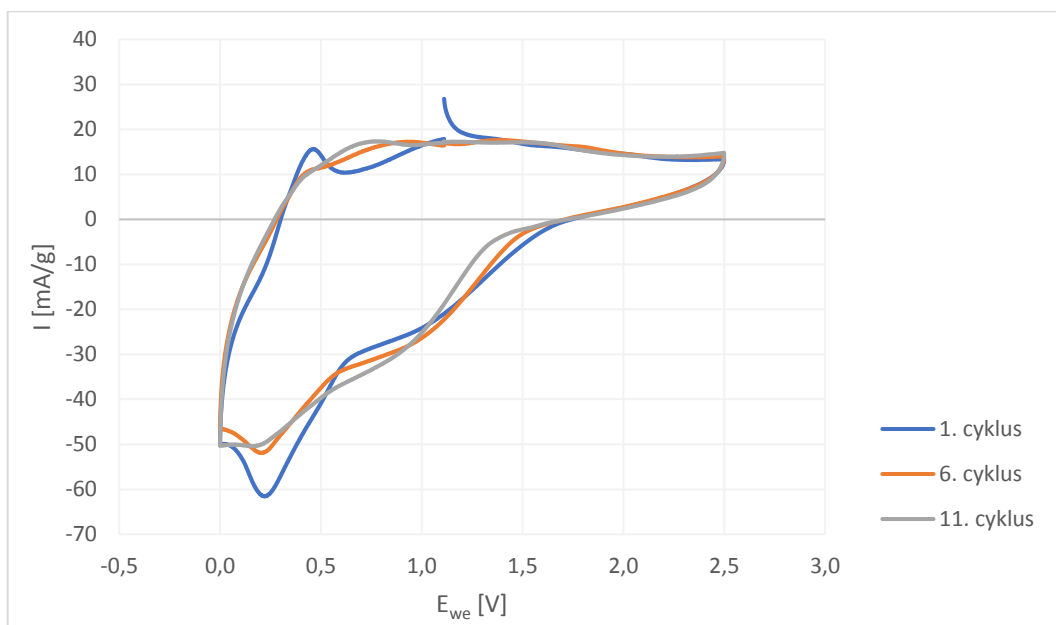
Na Obr. 5.11 je znázorněn vliv reaktivní iontové kapaliny na ocelové písty, který znemožňoval použití anod z hliníkové fólie. Elektrolyt pronikal za fólii a reakcí s pístem znehodnocoval měření. Testování dalších materiálů proto probíhalo již za použití anod tvořených hliníkovým pístem. Pouzdro cely se nepodařilo absolutně izolovat od částí vystavených iontové kapalině, avšak při opatrném zacházení s celou a použití Mylar folie s vhodnými rozměry lze styk elektrolytu s pouzdrem minimalizovat. Jelikož ke stejnému jevu docházelo i na straně katody, byly v následujících experimentech používány niklové kolektory z kompaktního plechu místo niklové tkaniny, opět bylo snahou zamezit pronikání elektrolytu za elektrodu.

61A, uhlíková tkanina

Dalšími testovanými materiály byly grafenoid 61A a uhlíková tkanina Kynol. Z voltamogramů na Obr. 5.12 a Obr. 5.13 vyplývá, že ani jeden z materiálů nevykazoval požadovanou elektrochemickou aktivitu ve zvoleném potenciálovém okně (absence očekávaných proudových vrcholů) a proto nebyly dále testovány.



Obr. 5.12: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (materiál 61A)

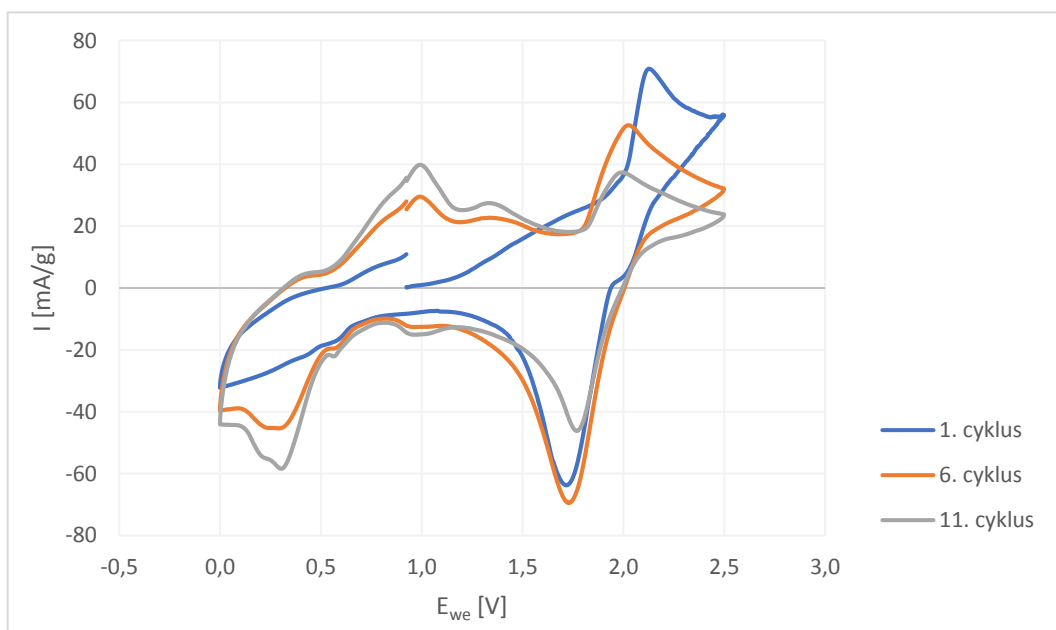


Obr. 5.13: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (uhlíková tkanina Kynol)

SFG6

Posledním testovaným materiálem byl syntetický grafit SFG6, který byl testován ve více formách. Jednotlivé připravené pasty se lišily poměrem a typem pojiva, v průběhu měření článků s SFG6 také došlo k úpravě parametrů měření, což se ukázalo být podstatným krokem k odstranění nežádoucích jevů.

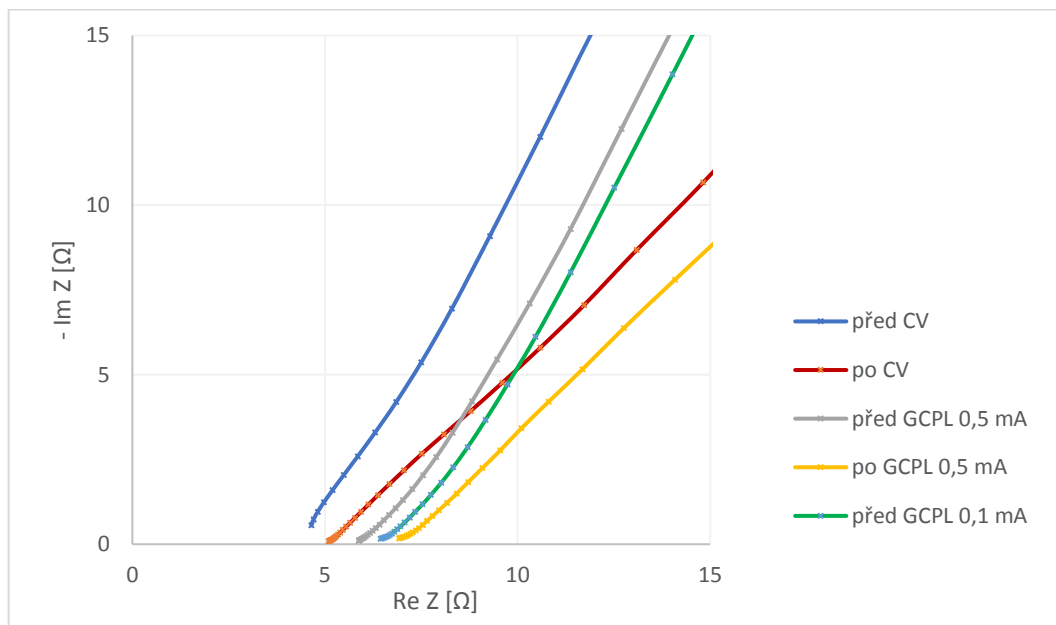
Prvním měřeným vzorkem byla pasta SFG6.1, obsahující 37,1 hm. % pojiva PTFE. Na Obr. 5.14 je znázorněn průběh první provedené cyklické voltametrie při rychlosti 2 mV/s. Ačkoli jsou na voltamogramu viditelné proudové vrcholy na 2-2,1 V v anodické části a 1,7 V v katodické části, které signalizují aktivitu použitého materiálu, tyto vrcholy s narůstajícím počtem cyklů výrazně klesají a aktivita se průběžně snižuje. Oproti tomu dochází k nárůstu proudu v oblasti nižších potenciálů, v katodické oblasti na 0,4 V a v anodické oblasti na 1 V. Tento jev je pravděpodobně způsoben nežádoucím rozpouštěním niklového proudového kolektoru, ke kterému dochází na potenciálech nižších než 0,5 V, a nežádoucím stykem elektrolytu s komponenty cely, konkrétně s ocelovým zakončením pístu na straně katody. Možnou příčinou klesající aktivity vzorku může být také dekompozice elektrolytu, probíhající na potenciálech nad 2,4 V, o které se zmiňuje literatura. Z těchto důvodů byly pro následující měření upraveny parametry jak horní, tak dolní meze napětí.



Obr. 5.14: Voltamogram při scan rate 2 mV/s (materiál SFG6.1)

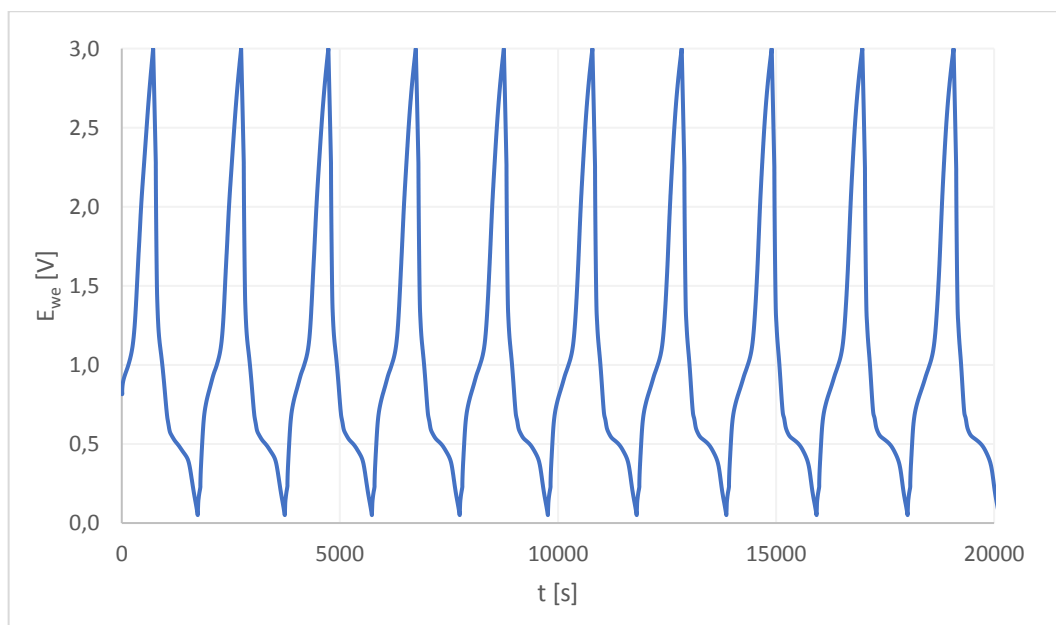
Zajímavý fenomén ukazují také výsledky elektrochemické impedanční spektroskopie v průběhu měření, viz Obr. 5.15. Zpočátku křivky vykazují postupný nárůst odporu elektrolytu, což by odpovídalo degradaci elektrolytu, avšak v době mezi cyklováními proudy 0,5 mA a 0,1 mA dochází ke snížení odporu. Tento neočekávaný jev

by mohl být způsoben rozpouštěním niklového kolektoru do elektrolytu. Jelikož po ukončení cyklování proudem 0,5 mA zůstal článek vybitý na napětí nižší než 0,5 V, mohlo v čase před spuštěním další série procedur dojít ke rozsáhlejšímu rozpouštění niklu. Nárůst nosičů náboje pak mohl mít za následek snížení odporu elektrolytu.



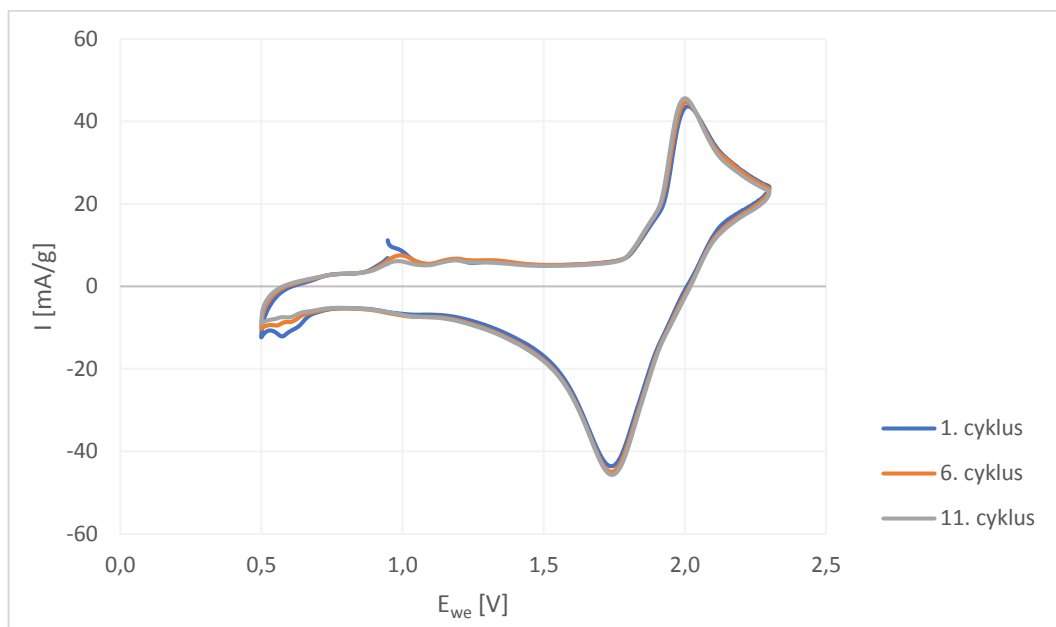
Obr. 5.15: EIS - odpor elektrolytu (materiál SFG6.1)

Vzhledem ke všem výše popsaným nežádoucím jevům ani vzorek SFG6.1 nevykazoval stabilní hodnotu kapacity, průběh cyklování proudem 0,5 mA je znázorněn na Obr. 5.16. Měrná kapacita tohoto vzorku se pohybovala v jednotkách $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.



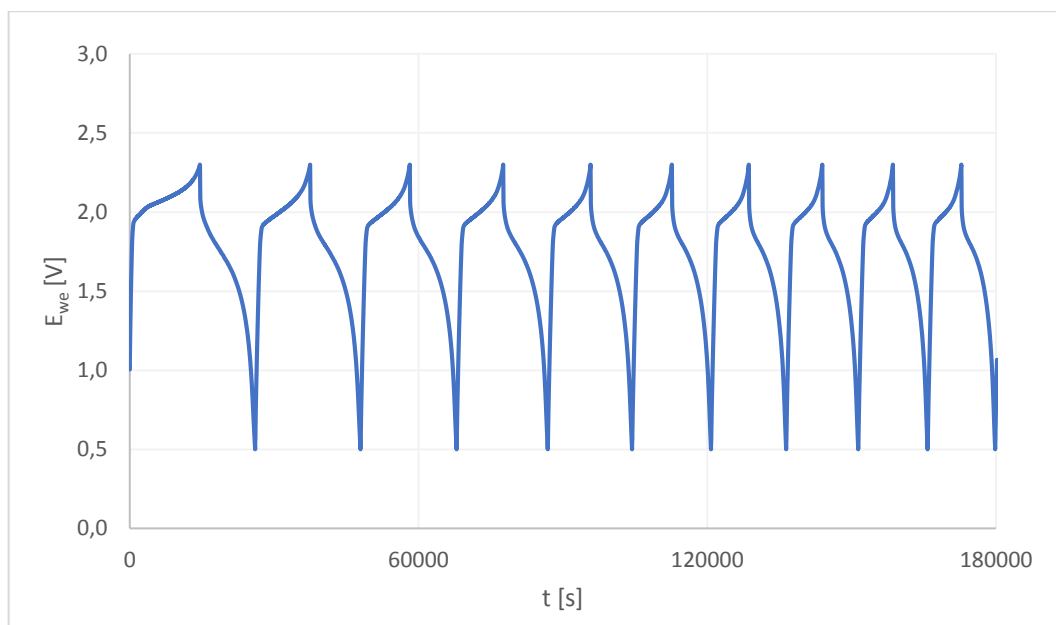
Obr. 5.16: Galvanostatické cyklování proudem 0,5 mA (materiál SFG6.1)

Vzorek SFG6.2 byl připraven za použití nižšího obsahu pojiva než SFG6.1, zásadnějším krokem však byla změna parametrů měření, která měla za cíl zabránit nežádoucím reakcím niklového kolektoru s elektrolytem a dekompozici elektrolytu. Nové potenciálové limity byly stanoveny na 0,5-2,3 V. Tato změna měla za následek zásadní zvýšení stability vzorku, viz Obr. 5.17.



Obr. 5.17: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (materiál SFG6.2)

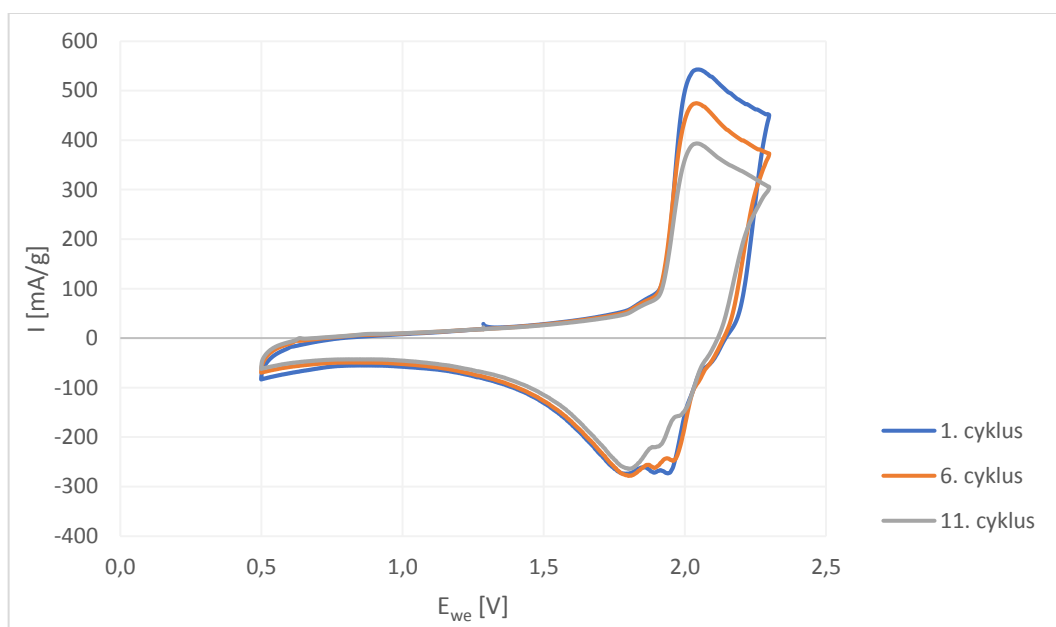
Cyklování proudem 50 μA ukazuje, že materiál vykazoval velmi nízkou počáteční kapacitu (jednotky $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), která se s dalšími cykly stále snižovala.



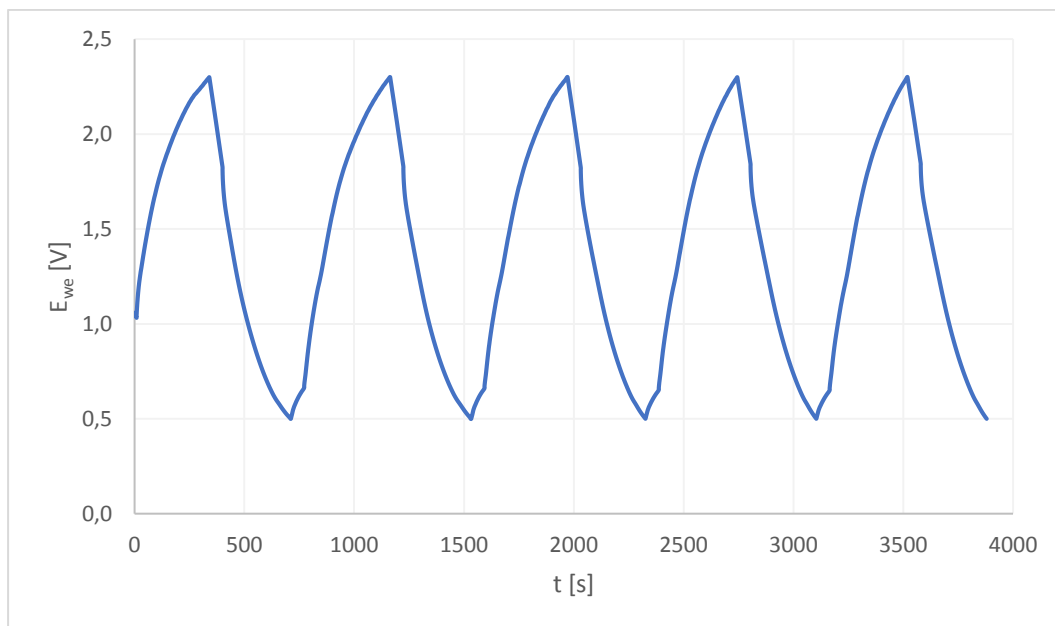
Obr. 5.18: Galvanostatické cyklování proudem 0,05 mA (materiál SFG6.2)

Příčinu postupného snižování kapacity nelze jednoznačně stanovit, může se jednat o nevhodnost použitého materiálu, ale i o vliv komponent cely či degradaci elektrolytu.

Posledním připraveným vzorkem byl materiál SFG6.3 s pojivem PVDF. Z Obr. 5.19 je znatelné, že proudová odezva opět s postupujícími cykly klesá, proudové vrcholy nejsou jednoznačně definované jako v případě použití PTFE, viz Obr. 5.17. Nevhodnost použitého pojiva je demonstrována i na Obr. 5.20, vzorek nevykazoval žádnou kapacitu a po pěti proběhnutých cyklech došlo k přerušení funkčnosti. Nevhodnost použití PVDF v akumulátorech s elektrolytem $[\text{EMIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ je zmíněna i v literatuře [19; 45]. PVDF reaguje s iontovou kapalinou, což se projevuje jednak vizuálně tmavnutím elektrolytu, ale i snížením pevnosti elektrod, které se posléze mohou rozpadat. Vhodnější je tedy použití PTFE či jiného pojiva stabilního v iontových kapalinách.



Obr. 5.19: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (materiál SFG6.3)



Obr. 5.20: Galvanostatické cyklování proudem 0,05 mA (materiál SFG6.3)

ZÁVĚR

Hliníko-iontové akumulátory se mohou v budoucnu stát dostupnou alternativou komerčně užívaných lithno-iontových akumulátorů zejména díky dostupnosti, nízké ceně a vysoké volumetrické kapacitě hliníku. V současnosti je věnována pozornost výzkumu nových katodových materiálů a elektrolytů, které by umožnily využívání tohoto typu článků v praxi.

V oblasti katodových materiálů pro hliníko-iontové akumulátory je nejlepších výsledků dosaženo při použití 3D grafitových a grafenových struktur, které poskytují velkou aktivní plochu, zajišťují dobrou vodivost a jejich unikátní morfologie povrchu umožňuje dobrý kontakt s elektrolytem a efektivní a rychlou interkalaci a deinterkalaci iontů, aniž by došlo k výrazné změně objemu materiálu. Mimo katodové materiály na bázi uhlíku je pozornost věnována i oxidům přechodných kovů a sulfidům, avšak tyto materiály často podléhají rozpouštění do elektrolytu, mají nízkou cyklovatelnost nebo nedostatečnou a nestabilní vybíjecí kapacitu, což brání použití těchto materiálů v praxi. Cílem je hledání nových katodových materiálů, které budou mít vhodné mechanické a elektrochemické vlastnosti, nízkou cenu a dobrou životnost.

Výzkum v oblasti elektrolytů pro hliníko-iontové akumulátory směřuje zejména k využití bezvodých iontových kapalin a hluboce eutektických rozpouštědel. Tyto látky jsou kapalné i za pokojových teplot, což na rozdíl od tavenin solí umožňuje provoz akumulátorů i při pokojových teplotách, zároveň zajišťují dobrou iontovou vodivost a volbou jednotlivých výchozích látek lze ovlivnit výsledné vlastnosti elektrolytu. Problémem je ovšem vysoká reaktivita, zapříčiňující korozi pouzder a komponent akumulátorů, a hygroskopičnost.

V experimentální části byly testovány materiály na bázi uhlíku, jedná se o grafenoidy GOPAZ 2 a 61A, syntetický grafit SFG6 a uhlíkovou tkaninu Kynol. Žádoucí elektrochemickou aktivitu ve stanoveném okně vykazoval pouze grafit SFG6, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití pojiva PTFE s co nejnižším hmotnostním poměrem oproti aktivní složce, pojivo PVDF bylo zhodnoceno jako nevhodné pro použití s IL elektrolytem. Naměřené výsledky bohužel mohou být do značné míry ovlivněny nevhodnými měřicími celami, které reagují s iontovou kapalinou a znehodnocují měření, nelze tak zaručit jejich průkaznost. Za účelem odstranění těchto nežádoucích vlivů byly provedeny optimalizace v oblasti konstrukce měřicí cely, zejména výroba hliníkových pístů a izolace iontové kapaliny od pouzdra cely pomocí Mylar folie.

Předpokládaný následující postup práce spočívá v opětovném testování předložených materiálů v PTFE celách, které jsou chemicky odolné proti iontovým kapalinám, niklové kolektory náchylné k rozpouštění vlivem působícího elektrického pole pak budou nahrazeny kolektory z molybdenu. Náhradou všech ocelových částí tak dojde k úplnému vyloučení nežádoucích vlivů způsobenými komponenty cel. Bude také opětovně připravena iontová kapalina $[\text{EMIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$, která pravděpodobně vlivem příliš rychlého smíchání postupně degradovala, což se projevilo jejím tmavnutím.

LITERATURA

- [1] DAS, S. K., MAHAPATRA, S., LAHAN, H. Aluminium-ion batteries: developments and challenges. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2017, vol. **5**, 6347-6367 [cit. 2017-11-05]. DOI: 10.1039/c7ta00228a. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ta/c7ta00228a>.
- [2] ČECH, O. *Elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2015. 113 s., 6 s. příloh. Dizertační práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.
- [3] Hliník. *Periodická tabulka* [online]. ©2009-2017 [cit. 2017-12-09]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/13.html>.
- [4] ZHANG, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of power sources* [online]. 2007, vol. **164**, 351-364 [cit. 2017-11-18]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065. ISSN 0378-7753. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306022452?via%3Dihub>.
- [5] LIN, MC., GONG, M., LU, B., WU, Y. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature* [online]. 2015, vol. **520**, 324-328 [cit. 2017-11-18]. DOI: 10.1038/nature14340. ISSN 1476-4687. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/nature14340>.
- [6] ELIA, G. A., PASSERINI, S., HAHN, R. An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Advanced Materials* [online]. 2016, vol. 28, 7564-7579 [cit. 2017-11-19]. DOI: 10.1002/adma.201601357. ISSN 1521-4095. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201601357/full>.
- [7] CHILDRESS, A. S., PARAJULI, P., ZHU, J., PODILA, R., RAO, A. M. A Raman spectroscopic study of graphene cathodes in high-performance aluminum ion batteries. *Nano Energy* [online]. 2017, vol. **39**, 69-76 [cit. 2017-11-19]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.06.038. ISSN 2211-2855. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285517303920?via%3Dihub>.
- [8] WANG, H., BAI, Y., LUO, X., WU, C., WU, F., LU, J., AMINE, K. Binder-Free V₂O₅ Cathode for Greener Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, vol. **7**, 80-84 [cit. 2017-11-19]. DOI: 10.1021/am508001h. ISSN 1944-8252. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/am508001h>.
- [9] GIFFORD, P. R., PALMISANO, J. B. An Aluminum/Chlorine Rechargeable Cell Employing a Room Temperature Molten Salt Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1988, vol. **135**, 650-654 [cit. 2017-12-03]. DOI: 10.1149/1.2095685. ISSN 1945-7111. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/content/135/3/650.full>.

- [10] RANI, J. V., KANAKAIAH, V., DADMAL, T., RAO, M. S., BHAVANARUSHI, S. Fluorinated Natural Graphite Cathode for Rechargeable Ionic Liquid Based Aluminum-Ion Battery. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2013, vol. **160**, A1781-A1784 [cit. 2017-12-03]. DOI: 10.1149/2.072310jes. ISSN 1945-7111. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/content/160/10/A1781.full>.
- [11] SUN, H., WANG, W., YU, Z., YUAN, Y., WANG, S., JIAO, S. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost. *Chemical Communications* [online]. 2015, vol. **51**, 11892-11895 [cit. 2017-11-26]. DOI: 10.1039/C5CC00542F. ISSN 1364-548X. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/cc/c5cc00542f>.
- [12] JIAO, S., LEI, H., TU, J., ZHU, J., WANG, J., MAO, X. An industrialized prototype of the rechargeable Al/AlCl₃-[EMIm]Cl/graphite battery and recycling of the graphitic cathode into graphene. *Carbon* [online]. 2016, vol. **109**, 276-281 [cit. 2017-11-26]. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.08.027. ISSN 0008-6223. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316306820?via%3Dihub>.
- [13] DAI, H., WU, Y., GONG, M., LIN, M. C., YUAN, C., ANGELL, M., HUANG, L., WANG, D. Y., ZHANG, X., YANG, J., HWANG, J. 3D Graphitic Foams Derived from Chloroaluminate Anion Intercalation for Ultrafast Aluminum-Ion Battery. *Advanced Materials* [online]. 2016, vol. **28**, 9218-9222 [cit. 2017-11-28]. DOI: 10.1002/adma.201602958. ISSN 1521-4095. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201602958/full>.
- [14] YANG, G. Y., CHEN, L., JIANG, P., GUO, Z. Y., WANG, W., LIU, Z. P. Fabrication of tunable 3D graphene mesh network with enhanced electrical and thermal properties for high-rate aluminum-ion battery application. *RSC Advances* [online]. 2016, vol. **6**, 47655-47660 [cit. 2017-12-02]. DOI: 10.1039/c6ra06467a. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ra/c6ra06467a>.
- [15] YU, X., WANG, B., GONG, D., XU, Z., LU, B. Graphene Nanoribbons on Highly Porous 3D Graphene for High-Capacity and Ultrastable Al-Ion Batteries. *Advanced Materials* [online]. 2017, vol. **29**, 1604118 [cit. 2017-11-28]. DOI: 10.1002/adma.201604118. ISSN 1521-4095. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201604118/full>.
- [16] PARANTHAMAN, M. P., BROWN, G. M., SUN, X., NANDA, J., MANTHIRAM, A., MANIVANNAN, A. A Transformational, High Energy Density Secondary Aluminum Ion Battery. *218th ECS Meeting Abstracts* [online]. October 2010, Las Vegas [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2010-02/4/314.full.pdf+html>.
- [17] BROWN, G. M., PARANTHAMAN M. P., DAI, S., DUDNEY, N. J., MANTHIRAM, A., MCINTYRE T. J., SUN, X., LIU, H. High energy density aluminum battery. *US Pat.*, no. US2012/0082905 A1, 2012 [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US20120082905>.
- [18] JAYAPRAKASH, N., DAS, S. K., ARCHER, L. A. The rechargeable aluminum-ion battery. *Chemical Communications* [online]. 2011, vol. **47**, 12610-12612 [cit. 2017-12-03]. DOI: 10.1039/c1cc15779e. ISSN 1364-548X. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleHtml/2011/CC/c1cc15779e>.

- [19] WANG, H., BAI, Y., CHEN, S., LUO, X., WU, C., WU, F., LU, J. AMINE, K. Binder-Free V_2O_5 Cathode for Greener Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2017, vol. **7**, 80-84 [cit. 2017-12-03]. DOI: 10.1021/am508001h. ISSN 1994-8252. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/am508001h>.
- [20] CHIKU, M., TAKEDA, H., MATSUMURA, S., HIGUCHI, E., INOUE, H. Amorphous Vanadium Oxide/Carbon Composite Positive Electrode for Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, vol. **7**, 24385-24389 [cit. 2017-12-03]. DOI: 10.1021/acsami.5b06420. ISSN 1994-8252. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.5b06420>.
- [21] WANG, W., JIANG, B., XIONG, W., SUN, H., LIN, Z., HU, L., TU, J., HOU, J., ZHU, H., JIAO, S. A new cathode material for super-valent battery based on aluminium ion intercalation and deintercalation. *Scientific Reports* [online]. 2013, vol. **3**, 3383 [cit. 2017-12-03]. DOI: 10.1038/srep03383. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/srep03383>.
- [22] ZAFAR, Z. A., IMTIAZ, S., RAZAQ, R., JI, S., HUANG, T., ZHANG, Z., HUANG, Y., ANDERSON, J. A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress. *Journal of Material Chemistry A* [online]. 2017, vol. **5**, 5646-5660 [cit. 2017-12-03]. DOI: 10.1039/c7ta00282c. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ta/c7ta00282c>.
- [23] LIU, S., HU, J. J., YAN, N. F., PAN, G. L., LI, G. R., GAO, X. P. Aluminum storage behavior of anatase TiO_2 nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries. *Energy & Environmental Science* [online]. 2012, vol. **5**, 9743-9746 [cit. 2017-12-03]. DOI: 10.1039/c2ee22987k. ISSN 1754-5706. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/ee/c2ee22987k>.
- [24] LIU, Y., SANG, S., WU, Q., LU, Z., LIU, K., LIU, H. The electrochemical behavior of Cl^- assisted Al^{3+} insertion into titanium dioxide nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries. *Electrochimica acta* [online]. 2014, vol. **143**, 340-346 [cit. 2017-12-03]. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.016. ISSN 0013-4686. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861401603X>.
- [25] WEI, J., CHEN, W., CHEN, D., YANG, K. Molybdenum Oxide as Cathode for High Voltage Rechargeable Aluminum Ion Battery. *Journal of the Electrochemical Society* [online]. 2017, vol. **164**, A2304-A2309 [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1149/2.0411712jes. ISSN 1945-7111. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/content/164/12/A2304.full>.
- [26] WANG, S., JIAO, S., WANG, J., CHEN, H., TIAN, D., LEI, H., FANG, D. High-Performance Aluminum-Ion Battery with $CuS@C$ Microsphere Composite Cathode. *ACS Nano* [online]. 2017, vol. **11**, 469-477 [cit. 2017-12-08]. DOI: 10.1021/acsnano.6b06446. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsnano.6b06446>.

- [27] HU, L., LUO, B., YE, D., ZHU, X., LYU, M., WANG, L. An Innovative Freeze-Dried Reduced Graphene Oxide Supported SnS₂ Cathode Active Material for Aluminum-Ion Batteries. *Advanced Materials* [online]. 2017, 1606132 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.1002/adma.201606132. ISSN 1521-4095. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201606132/full>.
- [28] YU, Z., KANG, Z., HU, Z., LU, J., ZHOU, Z., JIAO, S. Hexagonal NiS nanobelts as advanced cathode materials for rechargeable Al-ion batteries. *Chemical Communications* [online]. 2016, vol. **52**, 10427-10430 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.1039/c6cc05974k. ISSN 1364-548X. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/cc/c6cc05974k>.
- [29] LI, Q., BJERRUM, N. J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *Journal of Power Sources* [online]. 2002, vol. **110**, 1-10 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)01014-X. ISSN 0378-7753. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530101014X?via%3Dihub>.
- [30] HE, Y. J., PENG, J. F., CHU, W., LI, Y. Z., TONG, D. G. Black mesoporous anatase TiO₂ nanoleaves: a high capacity and high rate anode for aqueous Al-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2014, vol. **2**, 1721-1731 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.1039/c3ta13906a. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ta/c3ta13906a>.
- [31] HOLLECK, G. L., GINER, J. The Aluminum Electrode in AlCl₃ – Alkali – Halide Melts. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1972, vol. **119**, 1161-1166 [cit. 2017-12-09]. DOI: 10.1149/1.2404433. ISSN 1945-7111. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/content/119/9/1161.full>.
- [32] SMITH, E. L., ABBOTT, A. P., RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2014, vol. **114**, 11060-11082 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1021/cr300162p. ISSN 1520-6890. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr300162p>.
- [33] ANGELL, M., PAN, C., RONG, Y., YUAN, C., LIN, M. C., HWANG, B. J., DAI, H. High Coulombic efficiency aluminum-ion battery using an AlCl₃-urea ionic liquid analog electrolyte. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [online]. 2017, vol. **114**, 834-839 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1073/pnas.1619795114. ISSN 1091-6490. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/312506408>.
- [34] SINGH, G., KUMAR, A. Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes. *Indian Journal of Chemistry* [online]. 2008, vol. **47A**, 495-503 [cit. 2017-12-10]. ISSN 0376-4710. Dostupné z: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/2077>.
- [35] JONHSON, K. E. What's an Ionic Liquid? *The Electrochemical Society Interface* [online]. Spring 2007 [cit. 2017-12-10]. ISSN 1944-8783. Dostupné z: https://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr07/spr07_p38.pdf.

- [36] SCHOETZ, T., PONCE DE LEON, C., UEDA, M., BUND, A. State of the Art of Rechargeable Aluminum Batteries in Non-Aqueous Systems. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2017, vol. **164**, A3499-A3502 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1149/2.0311714jes. ISSN 1945-7111. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/content/164/14/A3499.full>.
- [37] 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride. *Wikipedia* [online]. 2013 [cit. 2017-12-10]. Dostupné pod licencií Creative Commons z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/35/1-Ethyl-3-methylimidazoliumchloride_Structural_Formula_V.1.svg.
- [38] WANG, H., GU, S., BAI, Y., CHEN, S., ZHU, N., WU, C., WU, F. Anion-effects on electrochemical properties of ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum batteries. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, vol. **3**, 22677-22686 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1039/c5ta06187c. ISSN 2050-7496. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ta/c5ta06187c>.
- [39] CHOI, S., GO, H., LEE, G., TAK, Y. Electrochemical properties of an aluminum anode in an ionic liquid electrolyte for rechargeable aluminum-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2017, vol. **19**, 8653-8656 [cit. 2017-12-10]. DOI: 10.1039/c6cp08776k. ISSN 1463-9084. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/cp/c6cp08776k>.
- [40] ELGRISHI, N., ROUNTREE, K. J., MCCARTHY, B. D., ROUNTREE, E. S., EISENHART, T. T., DEMPSEY, J. L. A Practical Beginner's Guide To Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* [online]. 2018, vol. **95**, 197-206 [cit. 2018-05-06]. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361. ISSN 1938-1328. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [41] Cyclovoltammogram. *Wikimedia Commons* [online]. 2005-07-04 [cit. 2018-05-27]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cyclovoltammogram.jpg>.
- [42] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Gamry Instruments* [online]. Warminster: gamry.com, © 2018 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
- [43] RANDVIIR, E. P., BANKS, C. E. Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. *Analytical Methods* [online]. 2013, **5**, 1098-1115 [cit. 2018-05-30]. DOI: 10.1039/c3ay26476a. ISSN 1759-9679. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/ay/c3ay26476a>.
- [44] TIMCAL TIMREX® SFG6 Primary Synthetic Graphite. *MatWeb* [online]. MatWeb, LLC, 1996-2018 [cit. 2018-05-24]. Dostupné z: <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=7ccdb40c6318412eb847b97a27876491>.

- [45] SOLE, CH., DREWETT, N. E., LIU, F., ABDELKADER, A. M., KINLOCH, I. A., HARDWICK, L. J. The role of re-aggregation on the performance of electrochemically exfoliated many-layer graphene for Li-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2015, vol. **753**, 35-41 [cit. 2018-05-30]. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.05.011. ISSN 1572-6657. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665715002325>.
- [46] UEMURA, Y., CHEN, C.-Y., HASHIMOTO, Y., TSUDA, T., MATSUMOTO, H., KUWABATA, S. Graphene Nanoplatelet Composite Cathode for a Chloroaluminate Ionic Liquid-Based Aluminum Secondary Battery. *ACS Applied Energy Materials* [online]. 2018, vol. **1**, 2269-2274 [cit. 2018-05-22]. DOI: 10.1021/acsaem.8b00341. ISSN 2574-0962. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsaem.8b00341>.

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Al-ion	Hliníko-iontový
[BIm]Br	1,3-di- <i>n</i> -butylimidazolium bromid
[BMIm]Cl	1-butyl-3-methylimidazolium chlorid
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
DES	Hluboce eutektické rozpouštědlo
[DMPI]Cl	1,2-dimethyl-3-propylimidazolium chlorid
[EMIm]Cl	1-ethyl-3-methylimidazolium chlorid
FG	Fluorovaný grafit
GF	Grafitová pěna
GrF	Grafenová pěna
GMN	Grafenová tkanina
GNHPG	Grafenové nanopásky na vysoce porézní 3D grafenové pěně
HRTEM	Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
IL	Iontová kapalina
ILA	Ionic liquid analog
Li-ion	Lithno-iontový
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
PG	Pyrolytický grafit
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
rpm	otáčky za minutu
SEI	Solid-electrolyte interphase
SHE	Standardní vodíková elektroda
XPS	Elektronová spektroskopie
XRD	Rentgenová difrakční analýza

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1: Schematické uspořádání hliníko-iontového akumulátoru [1].....	10
Obr. 1.2: Vybíjení hliníko-iontového akumulátoru a elektrodové reakce [5]	10
Obr. 1.3: Srovnání vybraných elektropozitivních kovů z hlediska (a) zastoupení v zemské kůře, (b) ceny, (c) volumetrické kapacity, (d) gravimetrické kapacity, (e) hustoty a (f) elektrodového potenciálu vs. SHE [1].....	12
Obr. 2.1: Výrobní postup 3D grafenové tkaniny [14].....	16
Obr. 3.1: Strukturní vzorec soli [EMIm]Cl [37].....	24
Obr. 3.2: Počáteční vybíjecí charakteristiky pro články s různým molárním poměrem AlCl ₃ /[BMIm]Cl [38].....	25
Obr. 4.1: Cyklický voltamogram [41]	27
Obr. 4.2: Impedanční spektrum s náhradním obvodovým modelem [43]	29
Obr. 5.1: SEM snímky grafenoidů a) 61A; b) GOPAZ 2	31
Obr. 5.2: XRD spektra grafenoidů GOPAZ 2 a 61A.....	32
Obr. 5.3: SEM snímek materiálu SFG6 [45]	32
Obr. 5.4: Niklové kolektory: a) disky z plechu a tkaniny b) detail napastovaného disku z tkaniny.....	35
Obr. 5.5: Hliníkový píst o průměru 12 mm tvořící anodu článku	37
Obr. 5.6: Složená elektrodová cela Swagelok (zde bez hliníkového pístu).....	38
Obr. 5.7: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (materiál GOPAZ 2 + SFG6 + Super P) .	39
Obr. 5.8: Galvanostatické cyklování proudem 0,5 mA (materiál GOPAZ 2 + SFG6 + Super P).....	40
Obr. 5.9: Voltamogram při scan rate 2 mV/s (materiál GOPAZ 2).....	41
Obr. 5.10: Galvanostatické cyklování proudem 0,5 mA (materiál GOPAZ 2)	41
Obr. 5.11: Srovnání nepoškozeného pístu a pístu z měřené cely (vpravo).....	42
Obr. 5.12: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (materiál 61A)	43
Obr. 5.13: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (uhlíková tkanina Kynol)	43
Obr. 5.14: Voltamogram při scan rate 2 mV/s (materiál SFG6.1).....	44
Obr. 5.15: EIS - odpor elektrolytu (materiál SFG6.1)	45
Obr. 5.16: Galvanostatické cyklování proudem 0,5 mA (materiál SFG6.1)	45

Obr. 5.17: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (materiál SFG6.2).....	46
Obr. 5.18: Galvanostatické cyklování proudem 0,05 mA (materiál SFG6.2)	46
Obr. 5.19: Voltamogram při scan rate 1 mV/s (materiál SFG6.3).....	47
Obr. 5.20: Galvanostatické cyklování proudem 0,05 mA (materiál SFG6.3)	48

A PŘEHLEDOVÁ TABULKA KATODOVÝCH MATERIÁLŮ

katodový materiál	počáteční kapacita [mA h g ⁻¹]	koncová kapacita [mA h g ⁻¹]	proudová hustota [mA g ⁻¹]	napětí článku [V]	počet cyklů	nábojová účinnost [%]	použitý elektrolyt (molární poměr)	ref.
FG	208	225	60	0,65	40	75	AlCl ₃ :[BM]Br (0,5:1)	[10]
uhlíkový papír	52	69,92	100	1,8	100	75	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,3:1)	[11]
PG	60	66	66	2	>200	98,1	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,3:1)	[5]
GF	60	60	4000	2	7500	98	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,3:1)	[5]
GrF	60	60	12000	1,8	4000	100	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,3:1)	[13]
GMN	57	57	3000	-	200	97,5	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,3:1)	[14]
GNHPG	123	123	5000	2	10000	98	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,3:1)	[15]
V ₂ O ₅	305	273	125	0,5	20	88	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,1:1)	[18]
Ni-V ₂ O ₅	239	-	44,2	0,6	-	-	AlCl ₃ :[BMIm]Cl (1:1)	[19]
V ₂ O ₅ /C	150	75	22	<1	30		AlCl ₃ :dipropylsulfone:toluene (1:10:5)	[20]
VO ₂	165	116	50	0,7	100	>100	AlCl ₃ :[BMIm]Cl (1:1)	[21]
TiO ₂ - anatas	50	75	4 mA cm ⁻²	0,98	13	-	1 M vodný roztok AlCl ₃	[23]
MoO ₃ /Ni	90	25	100	1,9	100	75	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (-)	[25]
CuS/C	240	90	20	1	100	100	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,3:1)	[26]
G-SnS ₂	392	70	100	0,68	100	>90	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,3:1)	[27]
NiS	104,7	104,4	200	1,15	100	97,66	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (1,3:1)	[28]